

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

BRICE TAILLET

Ingénieur ESIL

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

PROCÉDÉS ALTERNATIFS POUR L'ÉLABORATION DE MATÉRIAUX COMPOSITES À MATRICE CÉRAMIQUE

Soutenue le 13 novembre 2014

Devant la commission d'examen formée de :

M ^{me}	Anne Leriche	Professeur, Université de Valenciennes	Rapporteur
M.	Fabrice Rossignol	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
M ^{me}	Suzanne Giorgio	Professeur, Université d'Aix-Marseille	Examineur
M.	Éric Bouillon	Ingénieur HERAKLES	Examineur
M.	Jean-Pierre Bonnet	Professeur émérite, Université de Limoges	Examineur
M.	Francis Teyssandier	Directeur de recherche CNRS	Directeur de thèse
M.	René Pailler	Ingénieur de recherche CNRS	Directeur de thèse

Résumé

L'ouverture du marché de l'aéronautique civil aux matériaux composites à matrice céramique impose le développement de nouveaux procédés d'élaboration compatibles avec les cadences de production et les coûts de fabrication du secteur.

À cette fin, des travaux expérimentaux ont été menés pour élaborer une matrice à base d'oxynitrure de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) par procédé SHS, ou synthèse par combustion, à partir d'un mélange de poudres réactives.

L'oxynitrure de silicium est une céramique thermostructurale prometteuse, caractérisée par de bonnes propriétés mécaniques, mais également par une résistance à l'oxydation supérieure à celle du carbure de silicium.

Le procédé SHS est un procédé d'élaboration rapide dont le moteur est une réaction chimique suffisamment exothermique pour s'entretenir sans apport d'énergie extérieur.

Les poudres sont préalablement broyées, mises en suspension, puis imprégnées dans une préforme fibreuse composée de fibres en carbure de silicium de dernière génération (Hi-Nicalon S). La réaction SHS est ensuite réalisée dans un réacteur spécialement conçu et dédié à cette étude.

Une attention particulière a été portée sur l'optimisation des paramètres d'élaboration pour la synthèse d'une matrice à base $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. La synthèse s'effectue par la nitruration sous pression d'un mélange dans les bonnes proportions d'une poudre de silicium et d'une poudre de silice. La réaction chimique s'amorce à la température de fusion du silicium. La pression d'élaboration et la vitesse de montée en température constituent les paramètres principaux régissant la composition et la microstructure de la matrice. Ces paramètres ont fait l'objet d'une étude expérimentale approfondie pour parvenir à une matrice homogène, composée à plus de 90% d'oxynitrure de silicium et assurant un taux de porosité résiduelle du composite inférieur à 10%.

Ce travail a été complété par le calcul des propriétés élastoplastiques de la matrice, par la caractérisation mécanique à l'échelle du composite, et par un test de vieillissement en température sous air humide.

Remerciements

Bien qu'une thèse soit présentée comme un travail personnel, elle n'en reste pas moins un travail d'équipe. En effet, à l'opposé d'un travail solitaire, il s'agit bien d'un projet constitué d'échanges, de discussions et de collaborations, amenant à s'interroger, à se remettre en question pour, *in fine*, progresser.

Ainsi, au travers ces quelques paragraphes, je souhaite remercier les personnes ayant contribué à son bon déroulement ainsi qu'à son succès.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), avec l'appui et la collaboration d'HERAKLES du groupe SAFRAN.

Tout d'abord, je remercie très chaleureusement mon Directeur de thèse **Francis Teyssandier** de son implication dans le sujet de thèse et pour ses remarques toujours pertinentes. Je remercie également mon second Directeur de thèse, **René Paillet**, d'avoir été une véritable source de réponses à mes questions et de sa bonne humeur. Il n'est jamais à court d'idées pour faire avancer la science.

D'une manière générale, je vous remercie tous les deux de m'avoir épaulé et de m'avoir fait confiance tout au long de mon travail de thèse.

Je remercie mes ingénieurs de suivi HERAKLES, **Éric Bouillon** et **Éric Philippe**, de m'avoir fourni les matériaux d'étude, et d'avoir apporté leur vision industrielle à ce travail.

J'adresse mes remerciements à **Anne Leriche**, Professeur et Directrice du LCMPTA, et **Fabrice Rossignol**, Directeur de recherche au SPCTS, d'avoir accepté d'examiner ce travail. À ce même titre, je remercie **Suzanne Giorgio**, Professeur et Directrice du département matériaux de l'École Supérieure d'Ingénieurs de Luminy (ESIL), dont je suis issu, ainsi que **Jean-Pierre Bonnet**, professeur émérite à l'université de Limoges pour leur participation à mon jury de thèse.

Pendant ces trois années de recherche, j'ai été amené à collaborer avec de nombreuses personnes. Ainsi, je remercie très sincèrement **Sébastien Couthures** pour sa précieuse implication technique, son savoir-faire, sa disponibilité et sa bonne humeur. Je remercie **Guillaume Bertrand** pour la conception et la réalisation du réacteur dédié à mes recherches. Je remercie **Patrick Weisbecker** de l'intérêt qu'il a porté au sujet. Ses connaissances, ses compétences et ses qualités sont loin d'être étrangères à la bonne réalisation de ce travail. Merci à **Muriel Alrivie** pour la préparation des échantillons, et de sa persévérance pour garantir le bon fonctionnement de la capricieuse scie à fil. Merci également à **Stéphane Jouannigot** et à **Bruno Humez** d'avoir respectivement réalisé les tests d'indentation et les essais mécaniques. Je remercie **Francis Rebillat** de s'être démené à me trouver un créneau disponible afin d'effectuer le test en vieillissement sous air humide.

J'adresse une pensée toute particulière aux trois stagiaires ayant appuyé cette étude, à savoir **Marie Duffiet, Mamadou Balde, et Caroline Liegaut**. Caroline, merci pour ta jovialité, ton implication, ton sérieux et ton volontarisme au cours de cette fin de thèse. Je suis persuadé que sans toi, l'accomplissement de ce travail n'aurait pas été de ce niveau.

Je remercie les chercheurs de l'ICMCB, **Alain Largeteau et Chung Seu U-Chan** pour l'utilisation de la machine SPS, ainsi que **Michel Lahaye** pour la réalisation de l'analyse élémentaire par microsonde de Castaing.

Plus personnellement, je remercie **Pierre Bordenave** (j'espère que nous allons réussir à le faire ce barbecue) et **Jérôme Roger** pour la bonne ambiance au sein du laboratoire.

Merci à mes deux collègues de bureau, **Antoine et Alexandre** et plus généralement, merci à mes collègues docteurs et doctorants, **Aurélia, Florence, Christophe, Matthieu, Charlotte, Morgan, Rémi, Paul, et Mathieu** pour le LabView.

Au cours de ma dernière année de thèse, j'ai eu l'opportunité de participer au congrès ISSNOX4 au Japon. Étant le seul français de la conférence, je souhaite adresser un petit clin d'œil à l'un des coorganisateurs, **Junichi Tatami**, d'avoir formulé la demande, qui peut paraître cocasse pour un européen, que chaque nationalité représentée chante une chanson lors de la soirée de clôture.

Merci à mes potes de Bordeaux, devenus un peu plus que des collègues, pour ces bons moments passés en dehors du laboratoire : **Claire, Nicolas, Fabien, Eric, Emmanuelle, et Guillaume**.

Monsieur le Duc de Ladouille, nos fous rires au CIVB, provoqués par le vin bio de Joker ou encore par les pruneaux secs, resteront des moments inoubliables.

Merci à ma famille, et plus particulièrement à mes parents, pour leur soutien et leur encouragement indéfectibles tout au long de mes huit longues années études. Ça y est, c'est terminé !

Enfin, **Aurélie**, je te remercie pour être celle qui me fait progresser, qui me pousse et me remet régulièrement dans le bon chemin. Ta joie de vivre pétillante, ton altruisme et ta présence à mes côtés sont les principaux moteurs de mon avancée et de notre réussite. Cette année 2014 est la fin d'un long cycle pour tous les deux et le commencement d'une nouvelle aventure ... (Au fait, on dit "remercier de" ou "remercier pour"?).

Table des matières

Résumé	3
Remerciements	5
Introduction générale.....	11
Chapitre I : Synthèse bibliographique	15
I.1/ Généralités sur les composites à matrice céramique (CMC)	17
I.1.1/ De la céramique monolithique aux CMC	17
I.1.1.1/ Propriétés et défauts des céramiques monolithiques.....	17
I.1.1.2/ Définition générale d'un matériau composite	18
I.1.2/ Définition d'un composite à matrice céramique.....	19
I.1.2.1/ L'architecture fibreuse	19
I.1.2.2/ L'interphase	23
I.1.2.3/ La matrice	26
I.1.3/ Les voies d'élaboration des composites à matrice céramique	27
I.1.3.1/ Elaboration à partir de la voie gazeuse	27
I.1.3.2/ Elaboration par voie liquide	29
I.1.3.3/ Voie céramique	33
I.1.3.4/ Procédés hybrides	34
I.1.4/ Propriétés mécaniques des CMC	35
I.1.5/ Applications des CMC	37
I.2/ L'oxynitride de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)	40
I.2.1/ Historique	40
I.2.2/ Propriétés de l'oxynitride de silicium	40
I.2.3/ Données thermodynamiques.....	41
I.2.4/ Principales voies d'élaboration.....	44
I.2.5/ Synthèse par réaction de type SHS.....	48
I.2.5.1/ Procédé SHS	48
I.2.5.2/ Mécanisme de formation.....	50
I.2.5.3/ Thermodynamique de la réaction.....	51

I.2.6/ Résistance à l'oxydation et à la corrosion	52
I.2.7/ Propriétés mécaniques	55
I.3/ Conclusions	58
Chapitre II : Techniques expérimentales et matériaux d'étude	61
II.1/ Caractérisation des matériaux	63
II.1.1/ Mesure de la densité et du taux de porosité	63
II.1.2/ Porosimétrie mercure	63
II.1.3/ Microscope Électronique à Balayage (MEB).....	64
II.1.4/ Diffraction des rayons X (DRX)	64
II.1.5/ Granulomètre laser	67
II.1.6/ Analyse thermogravimétrique (ATG)	68
II.1.7/ Caractérisation mécanique	68
II.1.7.1/ Indentation	68
II.1.7.2/ Traction.....	70
II.2/ Matériaux d'étude	71
II.2.1/ Préformes fibreuses Hi-Nicalon S.....	71
II.2.1.1/ Préformes Hi-Nicalon S - 1µm SiC.....	72
II.2.1.2/ Préformes Hi-Nicalon S - 5µm SiC.....	73
II.2.2/ Préparation de la suspension	75
II.2.2.1/ Stabilisation	75
II.2.2.2/ Broyage des poudres.....	78
II.2.2.3/ Caractéristiques de la suspension Si/SiO ₂	82
II.2.3/ Imprégnation d'une préforme fibreuse par Aspiration de Poudres Submicroniques (APS).....	85
II.3/ Réacteur pour traitement thermique sous pression	88
II.3.1/ Description	88
II.3.2/ Equipements et instrumentations	90
II.4/ Conclusions.....	92
Chapitre III : Élaboration et caractérisation de la matrice	95
III.1/ Paramètres d'élaboration et protocole expérimental	97
III.1.1/ Paramètres du procédé	97
III.1.2/ Paramètres matériaux.....	98

III.1.3/ Protocole expérimental	98
III.1.4/ Détermination de la composition massique par DRX	101
III.2/ Influence de la pression gazeuse	105
III.2.1 / Thermogrammes et réactivité	105
III.2.2/ Étude de la composition et de la microstructure de la matrice	106
III.2.2.1/ Élaboration sous 10bar	107
III.2.2.2/ Élaboration sous 20bar	109
III.2.2.3/ Élaboration sous 30bar	109
III.3/ Influence de la vitesse de montée en température	110
III.3.1/ Microstructure.....	110
III.3.2/ Composition de la matrice	111
III.4/ Influence de l'épaisseur de la couche de consolidation.....	113
III.4.1/ Exothermie mesurée.....	113
III.4.2/ Composition et microstructure.....	114
III.5/ Apport de la silice par oxydation <i>in situ</i> de la poudre de silicium	116
III.5.1/ Mise au point des traitements d'oxydation	116
III.5.2/ Réactivité	119
III.5.3/ Quantification des phases matricielles et microstructure.....	120
III.5.3.1/ Préforme consolidée par 1µm de carbure de silicium	120
III.5.3.2/ Préforme consolidée par 5µm de carbure de silicium	122
III.5.4/ Porosité résiduelle des matériaux	124
III.6/ Procédé SHS combiné avec procédé PIP	125
III.6.1/ Introduction.....	125
III.6.2/ Étude la résine polysilazane HTT1800	125
III.6.3/ Protocole expérimental	127
III.6.3/ Suivi du taux de porosité et microstructure	128
III.7/ Conclusions	131

Chapitre IV : Propriétés des matériaux – vieillissement sous air humide et caractérisations mécaniques..... 133

IV.1/ Vieillissement sous air humide à haute température	135
IV.1.1/ Introduction	135
IV.1.1.1/ Généralités sur l'oxydation du carbure de silicium	135
IV.1.1.2/ Généralités sur l'oxydation de l'oxynitride de silicium.....	136

IV.1.2/ Protocole expérimental	137
IV.1.3/ Analyse des variations de masse et de la nature des oxydes formés	139
IV.2/ Caractérisation mécanique	145
IV.2.1/ Tests d'indentation	145
IV.2.1.1/ Introduction	145
IV.2.1.2/ Protocole expérimental	145
IV.2.1.3/ Propriétés élastoplastiques de la matrice.....	146
IV.2.2/ Tests de traction.....	149
IV.2.2.1/ Introduction	149
IV.2.2.2/ Protocole expérimental	150
IV.2.2.3/ Analyse des courbes de comportement	152
IV.3/ Conclusions	159
Conclusion générale	161
Références bibliographiques	165
Table des annexes	179

Introduction générale

À peine plus d'un siècle après l'avènement de l'aéronautique, le transport aérien est devenu un puissant moteur d'innovation, de développement économique et social. La mondialisation des échanges et la forte croissance des pays émergents induisent une augmentation moyenne de près de 5% par an de la demande en transport aérien. Le nombre de voyages en avion ne fait que s'accroître d'année en année, de même que les émissions polluantes et le besoin en carburant.

Aujourd'hui l'activité aéronautique mondiale ne représente que 2 à 3% du total des émissions de gaz à effet de serre d'origine humaine. L'objectif de la profession est de stabiliser puis d'abaisser ce taux, malgré l'augmentation du trafic aérien.

Dans ce but, de nombreux programmes visant à réduire l'impact du transport aérien, et le bilan carbone d'un avion, ont été mis en place.

Le développement de nouvelles technologies permettent des progrès très significatifs en termes de réductions des émissions polluantes et des nuisances sonores, depuis une cinquantaine d'années.

En effet, en progressant sur la motorisation, la masse, la forme des avions, ou la gestion optimisée des différentes phases de vol et des trajectoires, l'industrie aéronautique est parvenue à réduire la consommation de kérosène d'un facteur proche de cinq. La compréhension et la maîtrise de la combustion ont permis d'éliminer quasiment totalement les hydrocarbures imbrûlés, et de diviser par quatre la génération d'oxydes d'azote (NOx). Enfin, les progrès technologiques ont permis une diminution de 20dB du bruit à la source, correspondant à une réduction d'un facteur dix de l'amplitude sonore.

En 2000, un agenda stratégique a été fixé pour l'horizon 2020 par le conseil consultatif pour la recherche aéronautique en Europe (ACARE). Ainsi, pour les nouveaux avions, les développements technologiques tendent vers les objectifs suivants :

- ✚ Gaz à effet de serre : réduction de 50% des émissions de CO₂ ;
- ✚ Polluants locaux : réduction de 80% des émissions d'oxyde d'azote ;
- ✚ Bruit : réduction de 50% du bruit perçu.

Le programme européen CLEAN SKY, lancé en 2008, associe tous les acteurs (avionneurs, motoristes, équipementiers) pour atteindre une partie des objectifs ACARE.

Une vision à plus long terme, élaborée début 2011, fixe pour 2050 les grands objectifs environnementaux suivants :

- ✚ Réduction de 75% des émissions CO₂ par passager-km ;
- ✚ Réduction de 90% des émissions de NOx ;
- ✚ Réduction du bruit perçu de 65%, par rapport à une référence année 2000.

De nos jours, le monde de la propulsion aéronautique est en pleine effervescence puisque pour se rapprocher de ces objectifs, près d'une dizaine de nouveaux moteurs civils, intégrant des technologies de pointe, vont entrer en service.

En effet, pour séduire les constructeurs et les compagnies aériennes et ainsi décrocher de nouveaux marchés, les motoristes se doivent de proposer des réacteurs de plus en plus performants et consommant le moins possible.

Ces performances s'obtiennent principalement en augmentant le taux de dilution (rapport du débit massique du flux secondaire d'air froid sur le flux primaire d'air chaud) et le rendement thermique des moteurs (températures et cycles de pression plus élevés). Ces derniers nécessitent alors de plus grands diamètres et sont donc plus lourds.

Pour compenser cet inconvénient, une rupture technologique dans le domaine de la science des matériaux est nécessaire. Ces derniers jouent un rôle majeur dans la fabrication des pièces de moteurs et les progrès dans ce domaine sont essentiels. En effet, la réduction de la masse contribue à la diminution de la consommation de carburant et, par conséquent, des émissions de dioxyde de carbone, et par ailleurs, l'augmentation des températures de fonctionnement permet d'améliorer les rendements.

Les composites à matrice céramique (CMC) sont des matériaux destinés à résister aux hautes températures et à un environnement agressif, tout en garantissant une grande durée de vie. Les composites thermostrostructuraux sont généralement composés d'un renfort fibreux, constituant le squelette de l'ensemble, et d'une matrice, liant les fibres entre elles et répartissant les efforts. La matrice a également pour rôle de protéger les fibres de l'environnement gazeux de la pièce.

Ces matériaux offrent des gains de masse se situant entre 30 et 40% par rapport à une conception équivalente en version métallique. En effet, un superalliage à base nickel de type Inconel possède une densité de 8 là où un composite à matrice céramique affiche une densité comprise entre 2 et 3.

En outre, leur thermostabilité autorise une augmentation de la température de fonctionnement des réacteurs, limitée aujourd'hui à 1100°C, et ainsi, un accroissement de leur rendement.

Dans cette optique, il existe à ce jour parmi les industriels de l'aéronautiques, un fort intérêt pour ces matériaux qui, à terme, sont destinés à remplacer les superalliages base nickel employés actuellement.

Les technologies CMC sont développées au sein d'HERAKLES depuis plus de vingt ans, avec des objectifs d'application qui se sont accélérés ces cinq dernières années. En effet, le groupe SAFRAN a la volonté d'introduire ces technologies dans les futures générations de turboréacteurs civils, et en l'occurrence, pour la réalisation d'aubes de turbines basse pression et de pièces d'arrière corps.

Des objectifs semblables existent chez d'autres motoristes, en particulier chez GENERAL ELECTRIC, qui travaille également sur les technologies CMC depuis une vingtaine d'années.

Les composites à matrice céramique sont jusqu'à présent élaborés avec une contribution majoritaire du procédé d'infiltration par voie gazeuse (CVI). Divers procédés peuvent être combinés avec le procédé CVI pour conférer à la matrice les propriétés recherchées.

Ils ont été jusqu'à présent développés pour des applications dans lesquelles un haut niveau de performances est requis (spatial, militaire), justifiant ainsi le recours aux matériaux et procédés les plus performants. Ils pâtissent donc d'un coût élevé.

L'ouverture au secteur très concurrentiel de l'aéronautique civil impose une baisse importante des coûts de production de ces matériaux. Contrairement au militaire, où le nombre d'heures de vol des appareils est plus limité, les moteurs d'avions civils sont extrêmement sollicités et les pièces doivent pouvoir garantir une durée de vie de plusieurs dizaines de milliers d'heures.

Il existe donc un besoin pour :

- disposer de procédés de fabrication de pièces en matériau composite, rapides et peu coûteux à mettre en œuvre ;
- obtenir des matériaux composites à matrice céramique présentant une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion sur des dizaines de milliers d'heures ;
- obtenir des matériaux composites à matrice céramique présentant une faible porosité finale.

Le travail de cette thèse consiste donc à identifier des procédés d'élaboration alternatifs innovants, permettant de réaliser, à partir de préformes en fibres de carbure de silicium, des matériaux composites à matrice céramique présentant des performances équivalentes ou supérieures à ceux actuellement produits, tout en minimisant la part d'élaboration par voie gazeuse dans le matériau final.

Des préformes en fibres de carbure de silicium, avec une interphase en pyrocarbone ainsi qu'une couche de consolidation de quelques micromètres préalablement déposées par infiltration en phase vapeur, sont fournies par HERAKLES. Ces matériaux constituent la base du procédé développé dans le cadre de cette thèse. La matrice est élaborée par combustion auto-entretenue ou Self propagating High temperature Synthesis (SHS), après l'introduction de poudres réactives dans les porosités de la préforme fibreuse initiale.

Ainsi, ce mémoire est composé de quatre chapitres :

(i) **Le premier chapitre** est consacré à une synthèse bibliographique résumant les principales données sur les matériaux composites à matrice céramique, leurs constituants, les moyens d'élaboration et leurs propriétés. Il inclut également la présentation d'un nouveau matériau de matrice, l'oxynitride de silicium, ainsi que ses propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation. Les moyens de synthèse de ce matériau par frittage sous pression à haute température et par combustion auto-entretenue sont comparés.

(ii) **Le deuxième chapitre** présente, dans un premier temps, les différentes techniques expérimentales, employées dans le cadre de ce travail de thèse. Puis, dans un deuxième temps, les préformes fibreuses, fournies par HERAKLES du groupe SAFRAN, sont caractérisées par microscopie électronique à balayage et par porosimétrie mercure. Enfin, les procédés céramiques utilisés, tels que le broyage, la mise au point de suspensions céramiques, ou encore l'imprégnation de poudres, sont décrits.

(iii) **Le troisième chapitre** concerne l'élaboration et la caractérisation microstructurale de la matrice à base d'oxynitride de silicium synthétisée par procédé SHS. Différents paramètres d'élaboration conditionnant la composition et la microstructure de la matrice sont étudiés, dans le but d'aboutir aux conditions de synthèse optimales. Pour densifier davantage le matériau composite obtenu, le procédé SHS est combiné avec le procédé PIP jouant alors le rôle d'étape de finition.

(iv) **Le quatrième chapitre** est dédié aux propriétés du matériau composite. Des tests de vieillissement sous air humide en température sont réalisés sur deux matériaux élaborés par SHS. La variation de masse, de la nature des oxydes et de l'état des fibres après oxydation sont analysés. Des caractérisations mécaniques sont effectuées, d'une part, par micro-indentation pour tester la matrice puis, d'autre part, en traction pour tester le comportement du composite.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1/ Généralités sur les composites à matrice céramique (CMC).....	17
I.1.1/ De la céramique monolithique aux CMC.....	17
I.1.1.1/ Propriétés et défauts des céramiques monolithiques	17
I.1.1.2/ Définition générale d'un matériau composite	18
I.1.2/ Définition d'un composite à matrice céramique	19
I.1.2.1/ L'architecture fibreuse.....	19
I.1.2.2/ L'interphase	23
I.1.2.3/ La matrice	26
I.1.3/ Les voies d'élaboration des composites à matrice céramique	27
I.1.3.1/ Elaboration à partir de la voie gazeuse	27
I.1.3.2/ Elaboration par voie liquide	29
I.1.3.3/ Voie céramique.....	33
I.1.3.4/ Procédés hybrides	34
I.1.4/ Propriétés mécaniques des CMC	35
I.1.5/ Applications des CMC	37
I.2/ L'oxynitride de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)	40
I.2.1/ Historique	40
I.2.2/ Propriétés de l'oxynitride de silicium	40
I.2.3/ Données thermodynamiques	41
I.2.4/ Principales voies d'élaboration	44
I.2.5/ Synthèse par réaction de type SHS	48
I.2.5.1/ Procédé SHS	48
I.2.5.2/ Mécanisme de formation	50
I.2.5.3/ Thermodynamique de la réaction	51
I.2.6/ Résistance à l'oxydation et à la corrosion.....	52
I.2.7/ Propriétés mécaniques.....	55
I.3/ Conclusions.....	58

I.1/ Généralités sur les composites à matrice céramique (CMC)

I.1.1/ De la céramique monolithique aux CMC

I.1.1.1/ Propriétés et défauts des céramiques monolithiques

Le nom de céramique vient du grec ancien « *Keramos* » signifiant « *terre à potier* ». C'est un matériau utilisé depuis les premières applications domestiques au néolithique, jusqu'aux fusées et satellites actuels.

Par définition les céramiques sont des matériaux non métalliques, non organiques, obtenus par l'action de températures élevées.

Si à l'origine, l'argile constituait la matière première de base (céramiques traditionnelles), l'emploi de nouvelles matières premières naturelles ou synthétiques a favorisé l'essor des céramiques techniques employées dans de très nombreux secteurs d'activité tels que la médecine, l'énergie, l'électronique et bien entendu, l'aéronautique et le spatial.

Les céramiques se distinguent de tous les autres matériaux par la nature covalente et/ou ionique des liaisons entre les atomes qui les constituent, leur conférant une résistance élevée, une grande dureté, une faible densité ainsi que d'excellentes stabilités thermiques et chimiques.

En effet, elles conservent des propriétés mécaniques acceptables jusqu'à des températures très élevées (de l'ordre de 1400°C à 1500°C pour certains carbures) [Bailon, 00]. Enfin, elles sont généralement caractérisées par une faible conductivité thermique (bonne isolation thermique).

Les propriétés remarquables des céramiques rendent leurs applications très attractives en tant que matériaux de structure et tout particulièrement dans le domaine de l'aéronautique et du spatial où de nombreuses pièces doivent fonctionner dans un milieu oxydant, sous des sollicitations mécaniques et thermiques sévères.

En revanche, la fragilité, la faible ténacité et la faible résistance aux chocs de ces matériaux sont les points les plus critiques concernant leur utilisation.

A titre d'exemple, les métaux grâce à leur ductilité et leur déformation plastique, empêchent la formation d'importantes concentrations de contraintes lors d'efforts mécaniques. En raison de la nature iono-covalente des liaisons d'une céramique, ce mécanisme est absent. Par conséquent, la déformation maximale autorisée lors d'une charge est très faible et mène rapidement à la formation de concentration de contraintes en fond de fissures, les faisant se propager avec une faible énergie et aboutissant à la ruine prématurée du matériau [Dupeux, 04].

Cependant, devant le potentiel que représente cette classe de matériaux, de nombreux programmes de recherches ont été développés pour tenter de remédier à leur caractère fragile. Deux approches en ce sens sont conduites : la première consiste à diminuer la taille des défauts dans le matériau pour augmenter sa résistance mécanique. Or, ces défauts peuvent se développer à tous les stades de la vie d'une céramique monolithique (élaboration, usinage, mise en service...). De plus, la taille et la

distribution des défauts étant aléatoires, une grande dispersion de la résistance à la rupture est observée. La production et l'utilisation de céramique ne comprenant aucun défaut n'est donc pas envisageable.

La solution consiste donc à fabriquer des céramiques avec une microstructure à défauts tolérés tels que les composites à matrice céramique.

I.1.1.2/ Définition générale d'un matériau composite

Un matériau composite se définit comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont les performances sont supérieures à celles des composants pris séparément. Un matériau composite est principalement constitué d'un renfort et d'une matrice.

En fonction de la forme des renforts, les composites à matrice céramique sont classés en deux catégories :

- les composites particuliers : les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés du matériau telles que la conductivité thermique ou électrique par exemple.

- les composites fibreux : le renfort est dans ce cas constitué de fibres discontinues ou continues, améliorant principalement le comportement mécanique du matériau.

Les composites composés de courtes fibres discontinues (whiskers) ont des propriétés supérieures à celles des céramiques monolithiques. En effet, en incorporant ce type de fibre dans une matrice céramique, la ténacité du matériau est améliorée et la dispersion de la contrainte à rupture est réduite [Wang, 98].

Les fibres continues assurent, quant à elles, la rigidité et la résistance à rupture du matériau composite. Elles supportent l'essentiel de l'effort mécanique.

L'amélioration des céramiques monolithiques est donc possible en les associant avec un renfort fibreux supportant la charge mécanique de l'ensemble, et en incorporant des éléments susceptibles de dévier les fissures au voisinage des fibres.

Les composites à matrice céramique introduisent un progrès important par rapport aux céramiques monolithiques.

Les CMC renforcés par des fibres longues ou continues représentent actuellement la solution la plus prometteuse pour aboutir à des matériaux de structure exploitables à haute température (composites thermostrostructuraux) et présentant une tolérance à l'endommagement.

I.1.2/ Définition d'un composite à matrice céramique

Un composite à matrice céramique est constitué d'une matrice et d'un renfort fibreux en céramique, séparés par une interphase.

I.1.2.1/ L'architecture fibreuse

Les différents types de fibres

L'intégration d'un renfort fibreux dans une matrice céramique permet d'améliorer considérablement la faible ténacité de la matrice tout en conservant la rigidité intrinsèquement élevée du matériau. Les différents types de renforts fibreux se distinguent par la géométrie des fibres (fibres courtes, fibres longues) mais aussi par leur disposition (assemblage 1D, feutres, tissage 2D ou 3D, structure aiguilletée 3D) et par leur nature [Dupeux, 04], [Gay, 97], [Christin, 05].

Elles sont choisies selon des critères de légèreté, de rigidité, de stabilité thermique ou chimique, de facilité de tissage mais aussi en fonction de leur prix.

Deux types de fibres sont principalement utilisés pour renforcer une matrice céramique : les fibres de carbone et les fibres de carbure de silicium (SiC).

Les fibres de carbone sont bon marché, possèdent une excellente stabilité et conductivité thermique mais sont également extrêmement sensibles à l'oxydation à partir de 400°C. Les fibres de carbure de silicium sont, quant à elles, plus rigides et plus résistantes à l'oxydation [Naslain, 03].

Ils existent d'autres types de fibres comme les fibres oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 ...) présentant l'avantage d'être intrinsèquement inertes en atmosphère oxydante. Elles sont néanmoins sujettes à la croissance des grains ainsi qu'au fluage et leurs propriétés mécaniques au-dessus de 1000°C sont faibles [Bunsell, 00].

Le Tableau I. 1 ci-dessous recense quelques avantages et inconvénients de différentes fibres céramiques [Eberling-Fux, 06] [Naslain, 03] [Naslain, 05] [Bunsell, 05].

Nature des fibres céramiques	Avantages	Inconvénients
Oxyde	Inerte en atmosphère oxydante	<ul style="list-style-type: none">- Chute des propriétés mécaniques à haute température.- Croissance des grains et fluage à partir de 1000°C.- Isolantes thermiquement- Densité supérieure aux fibres C et SiC.

Carbone	<ul style="list-style-type: none"> - Excellentes propriétés thermomécaniques. - Bonne conductivité thermique - Deux classes : fibres haut module et fibres haute résistance. - Faible densité (1,7 – 2) - Tissage aisé. - Faible coût. 	Sensibilité à l'oxydation à 400°C
Carbure de silicium	<ul style="list-style-type: none"> - Très bonnes propriétés mécaniques à haute température. - Faible densité (2,5 – 3,2). - Oxydation passive de 800°C à 1500°C si la pression partielle en oxygène est supérieure à 100Pa. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tissage difficile en raison de la rigidité. - Stabilité thermique inférieure à celle des fibres C. - Adaptation des températures d'élaboration en fonction de la fibre utilisée. - Prix élevé.

Tableau I. 1 : Avantages et inconvénients des principales fibres céramiques utilisées dans le domaine des CMC

Les fibres de carbure de silicium

Les premières fibres à base de carbure de silicium ont été développées dans les années 70 par *Yajima et al.* [Yajima, 76] [Yajima, 78]. Ces fibres sont commercialisées sous le nom de NicalonTM par la société japonaise *Nippon Carbon*, actuellement le premier producteur mondial de fibres SiC.

Cette fibre est obtenue par réticulation puis pyrolyse d'un précurseur organosilicié : le polycarbosilane (PCS). Le procédé d'élaboration comporte trois étapes principales : le filage du PCS fondu à 300°C sous atmosphère inerte conduisant à une fibre organométallique, la réticulation par oxydation afin de la rendre infusible et la pyrolyse à 1200°C sous atmosphère inerte conduisant à la fibre céramique finale (Figure I. 1).

La fibre Nicalon possède des grains SiC- β d'environ 1 à 2nm ainsi qu'un taux de carbone libre élevé (15% atomique). L'étape de réticulation par oxydation a pour effet d'introduire des atomes d'oxygène (12% atomique) dans une phase amorphe d'oxycarbure de silicium SiO_xC_y. Il s'agit donc d'une fibre thermodynamiquement instable puisque la phase amorphe Si-O-C se décompose en SiO(g) et CO(g) pour des températures supérieures à 1100°C [Bouillon, 91].

Dans le but d'améliorer la stabilité thermique, une fibre dite de deuxième génération a été développée par *Nippon Carbon*, la Hi-Nicalon. Le procédé d'élaboration est semblable à celui de la fibre Nicalon, excepté l'étape de réticulation réalisée par bombardement électronique sous atmosphère inerte (exempt d'oxygène). Cette fibre présente ainsi un taux d'oxygène résiduel de l'ordre de 0,5%, aucune phase amorphe Si-O-C et reste stable jusqu'à 1400°C [Takeda, 95]. Néanmoins, il reste un excès de carbone libre (17% atomique) rendant la fibre Hi-Nicalon sensible à l'oxygène et au fluage [Chollon, 95].

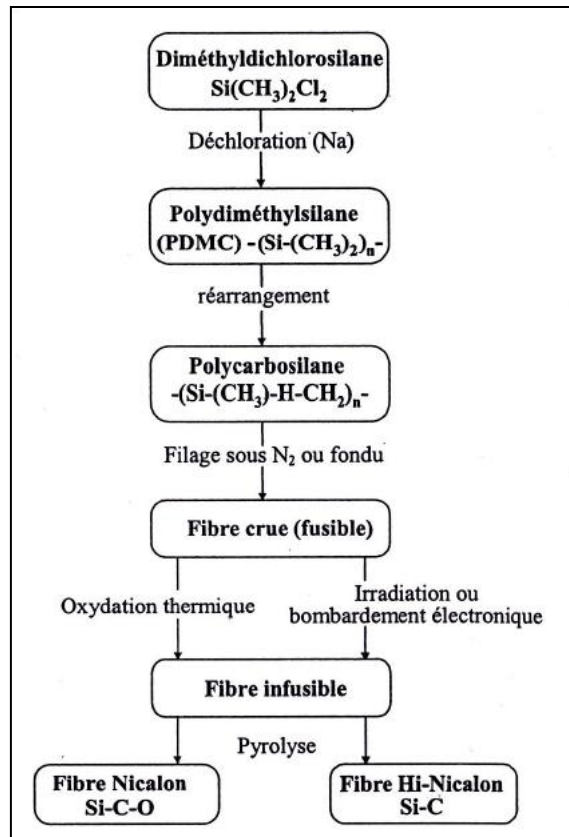


Figure I. 1 : Elaboration des fibres Nicalon et Hi-Nicalon d'après [Yajima, 76]

Des fibres de troisième génération ont été finalement réalisées dans le but d'obtenir des fibres constituées de SiC pratiquement pur et résistantes au fluage. Le taux de carbone libre n'est plus que d'environ 3% atomique grâce à la modification de l'étape de pyrolyse. Contrairement à la fibre Hi-Nicalon qui est pyrolysée sous vide à 1300°C, la fibre Hi-Nicalon S est pyrolysée à 1600°C sous atmosphère d'hydrogène [Ichikawa, 00].

Le Tableau I. 2 rassemble quelques caractéristiques des fibres base SiC [Papakonstantinou, 01] [Naslain, 04] [Bunsell, 06].

Type de fibre	Nicalon	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon S
Diamètre (μm)	15	14	12
% O	12	0,5	0,2
Rapport C/Si (%at)	1,32	1,41	1,05
Diamètre grain SiC (nm)	2	5	12
E (GPa)	200	270	420
σ _r (MPa)	3000	2800	2600
Prix (\$/kg)	2000	8000	13000

Tableau I. 2 : Quelques caractéristiques des différentes fibres céramiques

Outre *Nippon Carbon*, d'autres fabricants de fibres de carbure de silicium sont présents sur le marché. Le second producteur mondial de fibres SiC est également japonais. *Ube industries* propose comme *Nippon Carbon*, une gamme étendue de fibres de première (Tyranno M, E, AM et ZMI), de deuxième (Tyranno ZE) et de troisième (Tyranno SA-3) génération [Bunsell, 00]. Ces fibres se caractérisent par la présence d'éléments dopants dans le précurseur organosilicié permettant d'améliorer la stabilité thermique des fibres [Okamura, 01].

La société américaine *Dow Corning* a développé avec le soutien de la NASA, la fibre SylramicTM. Cette dernière est produite à partir d'un précurseur organosilicié contenant du titane : le polytitanocarbosilane (PTC). Une étape de dopage en élément bore est ajoutée après la réticulation par oxydation puis une pyrolyse à 1600°C est effectuée [Bunsell, 00].

Il s'agit d'une fibre constituée de SiC pur (donc comparable avec la Hi-Nicalon S et la Tyranno SA-3) mais incluant des grains de TiB₂, de B₄C et de BN [Jones, 00].

Les préformes fibreuses

A partir des différentes fibres citées précédemment, des fils constitués d'environ cinq cents fibres, sont tissés et structurés pour former différents types d'arrangements géométriques appelés armures. Ces préformes fibreuses (Figure I. 2) représentent la base de l'élaboration d'un composite à matrice céramique [Mei, 06].

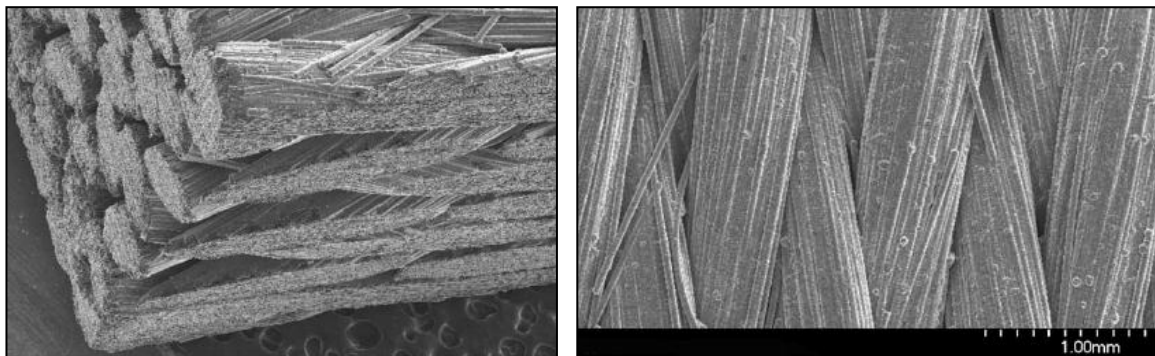


Figure I. 2 : Préforme en fibres de carbone

De nombreuses architectures multidirectionnelles existent. Les textures 2D, sensibles au délaminage, sont obtenues soit par tissage, soit par empilement de couches unidirectionnelles (strates) selon des orientations différentes [Christin, 02].

La tenue au délaminage peut cependant être améliorée par aiguilletage : des aiguilles munies de barbes pénètrent perpendiculairement aux couches fibreuses 2D (procédé aiguilletex), ou par l'ajout d'un fil afin de relier les strates en elles (interlock) (Figure I. 3). Les textures ainsi obtenues sont 3D.

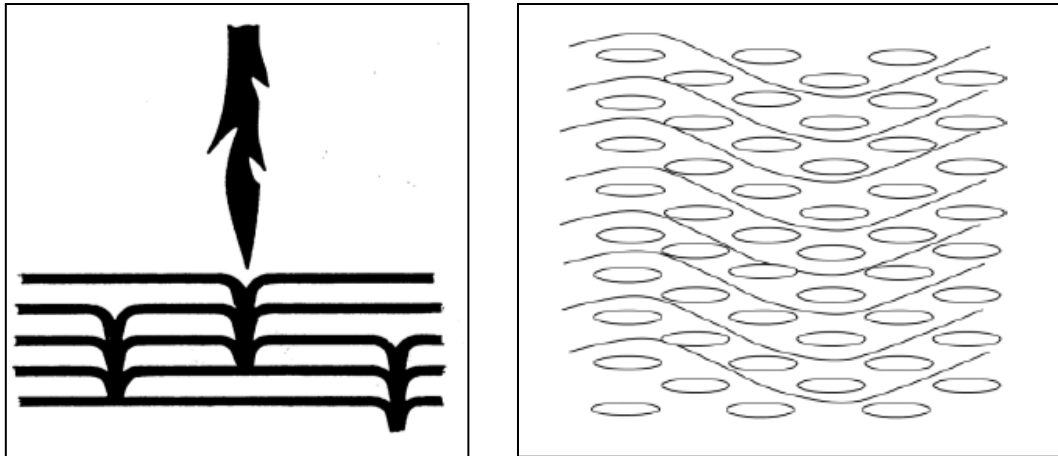


Figure I. 3 : Aiguilletage (gauche) et interlock (droite)

Dans les structures 3D ou nD, le renfort est continu dans une direction autre que celle des strates, favorisant ainsi un comportement isotrope de la structure. Une structure 4D est réalisée en disposant des baguettes de fibres céramiques selon les directions des quatre diagonales d'un cube. L'assemblage est ensuite densifié puis usiné (Figure I. 4).

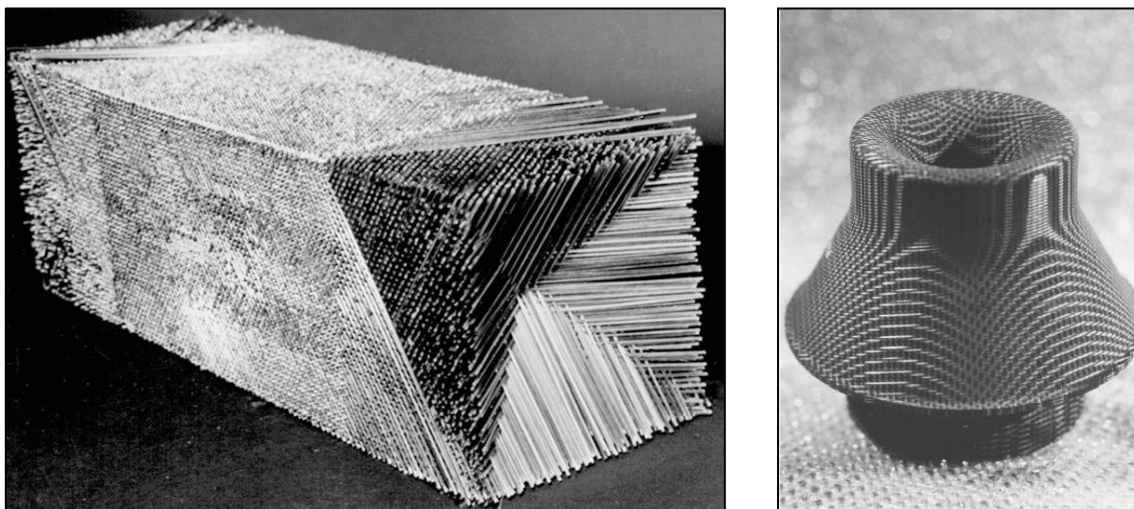


Figure I. 4 : Composite 4D en fibres de carbone

L'arrangement spatial des fibres fait l'objet de recherches dans le but d'améliorer, d'une part, la perméabilité des préformes au gaz permettant leur densification par CVI (Chemical Vapour Infiltration), et d'autre part, leur sensibilité au cisaillement interlaminaire et à l'arrachement.

I.1.2.2/ L'interphase

Le principal avantage des matériaux composites à matrice céramique par rapport aux céramiques monolithiques réside dans leur comportement mécanique non fragile, bien que leurs constituants le soient intrinsèquement. Cette propriété paradoxale, rendant les CMC endommageables, est obtenue

grâce à un revêtement d'épaisseur submicronique (100 à 500nm) déposé entre la fibre et la matrice, l'interphase (Figure I. 5).

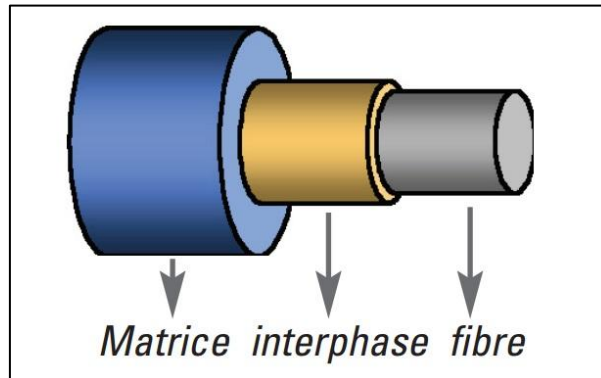


Figure I. 5 : Structure schématique d'un mini-composite (matrice, interphase, fibre)

L'interphase est un élément clé des mécanismes d'interaction entre les fibres et la matrice dont les fonctions principales sont [Naslain, 98] :

- Assurer le transfert de charge entre fibres et matrice ;
- Jouer le rôle de fusible mécanique et dévier les fissures matricielles parallèlement à l'axe de des fibres afin de les protéger d'une rupture catastrophique (Figure I. 6) ;
- Limiter les contraintes résiduelles dues à l'élaboration et encaisser les écarts de dilatation thermique entre fibres et matrice ;
- Conserver les propriétés à haute température du composite.

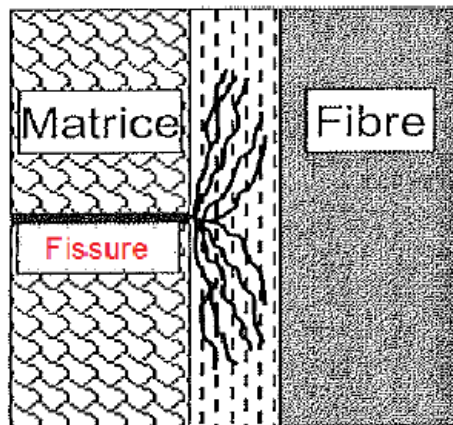


Figure I. 6 : Principe du fusible mécanique de l'interphase

Le comportement mécanique du composite dépend fortement de la force de la liaison fibre/matrice et donc de la qualité de l'interphase. La Figure I. 7 présente les différents cas rencontrés [Cabrerero, 09]. Dans le cas d'une liaison forte, le composite présente un comportement fragile qui résulte de la propagation des fissures matricielles à travers les fibres. Au contraire, dans le cas d'une liaison faible, une décohésion fibre/matrice est observée. On se rapproche alors du comportement mécanique des fibres seules. Enfin, si cette force de liaison est intermédiaire, le composite présente un comportement

dit pseudo-ductile, provenant de la multifissuration progressive de la matrice et du transfert efficace des efforts de la matrice vers les fibres. Ce type de comportement permet d'obtenir une contrainte à la rupture plus élevée que dans les deux cas précédents [Naslain, 04] [Naslain, 05].

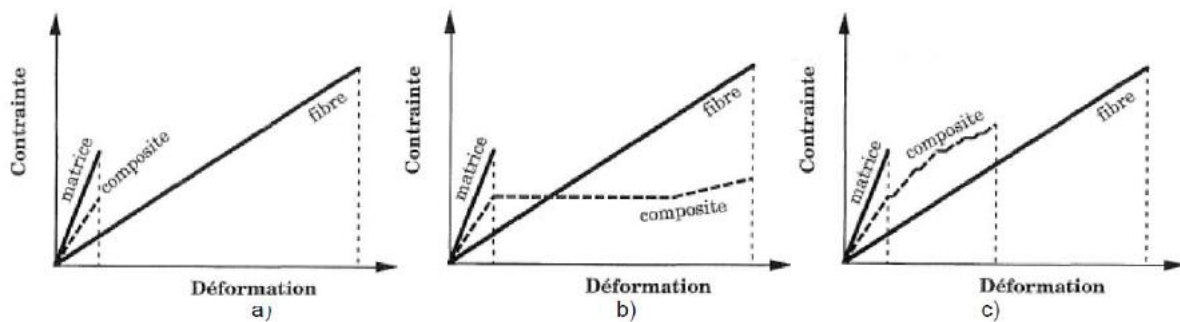


Figure I. 7 : Comportement en traction d'un CMC en fonction de la force de la liaison fibre/matrice
a) Liaison forte b) Liaison faible c) Liaison intermédiaire

L'optimisation de l'interphase dans les CMC a montré qu'elle doit posséder une bonne compatibilité physico-chimique avec les autres constituants, présenter une forte anisotropie ainsi qu'une faible résistance au cisaillement. Les études se sont alors orientées vers des matériaux à microstructure en feuillets (pyrocarbone et nitrure de bore).

Le pyrocarbone, de structure dérivée de celle du graphite mais moins bien organisée (structure turbostratique), possède des propriétés très particulières qui en font un matériau d'interphase de choix, telle qu'une faible liaison inter-feuillet propice aux déviations de fissures. Il possède en effet une structure lamellaire comprenant des couches graphitiques empilées parallèlement avec un désordre de rotation [Bokros, 69] (Figure I. 8). Le pyrocarbone est déposé à l'intérieur de la préforme fibreuse par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) par craquage pyrolytique d'hydrocarbure gazeux.

En revanche, sa résistance à l'oxydation est faible au-dessus de 400°C et la matrice doit, dans ce cas, apporter une protection efficace contre l'oxydation, non seulement pour la fibre mais également pour l'interphase.

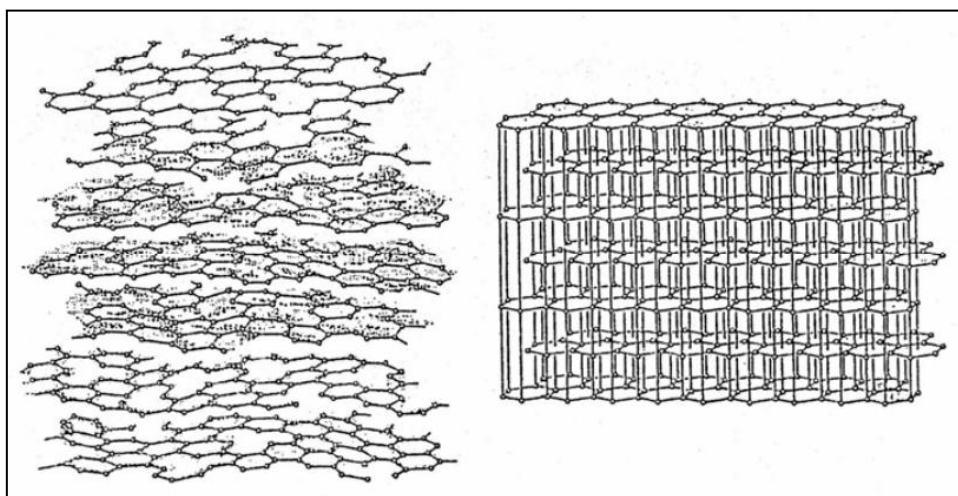


Figure I. 8 : Comparaison de la structure du pyrocarbone avec celle du graphite

Le nitrure de bore de structure hexagonale est le second matériau d'interphase le plus utilisé. Il présente une structure cristallographique similaire à celle du pyrocarbone, caractérisée par des énergies de liaisons inter-plans faibles et des énergies de liaison intra-plans fortes [Le Gallet, 04]. Il est toutefois difficile à obtenir sous forme cristallisée (haute température et haute pression) et sans dégradation chimique liée aux précurseurs.

L'intérêt de ce matériau dans les composites à matrice céramique provient de sa tenue à l'oxydation accrue par rapport au pyrocarbone [Udayakumar, 11]. En effet, l'oxydation du nitrure de bore débute vers 600°C. L'oxyde de bore (B_2O_3) formé étant liquide à cette température, il offre une bonne cicatrisation des microfissures à chaud et empêche donc l'accès de l'oxygène aux fibres, préservant ainsi les propriétés mécaniques du matériau [Quémard, 05].

Ces deux interphases, pyrocarbone et nitrure de bore, remplissent leur rôle de fusible mécanique et de transfert de charge, assurant un comportement mécanique non fragile aux CMC. Néanmoins, lorsque les conditions environnantes deviennent sévères (température élevée et atmosphère oxydante) ces deux interphases sont altérées, entraînant une rupture prématurée du composite.

I.1.2.3/ La matrice

La matrice garantit la cohésion du matériau en jouant plusieurs rôles. Elle assure premièrement le transfert des charges appliquées au composite vers les fibres, et deuxièmement, elle protège les fibres et l'interphase des agressions du milieu extérieur d'un point de vue chimique ou mécanique.

La matrice doit posséder un coefficient de dilatation thermique voisin de celui du renfort afin de limiter les contraintes résiduelles créées lors des cycles thermiques. Ainsi, il est possible de se prémunir de la formation de fissures matricielles pouvant à la fois endommager le matériau et constituer des chemins d'accès pour les espèces oxydantes [Naslain, 98].

Les premiers composites à matrice céramique étaient composés de fibres et d'une matrice en carbone [Christin, 02]. Les composites C_f/C_m sont légers et possèdent de bonnes performances mécaniques. En revanche, la sensibilité à l'oxydation de ces matériaux limite leur utilisation prolongée aux atmosphères neutres ou réductrices. En réponse à cette difficulté, de nouvelles matrices composées de carbure de silicium ont conduit à l'émergence de composites de type C_f/SiC_m dans un premier temps puis SiC_f/SiC_m dans un second temps [Naslain, 05]. D'autres carbures (TiC, ZrC [Rambo, 04] [Wang, 08] [Zou, 10]) ou nitrures (Si_3N_4 [Wang, 98]) peuvent être également introduits dans la matrice.

L'oxydation de ces matériaux débute ainsi à des températures plus élevées comparativement aux composites C/C. Cette oxydation est généralement passive puisqu'une couche de silice adhérente se forme à la surface du carbure de silicium, limitant le transfert d'oxygène. Néanmoins, en cas de présence d'autres carbures tels que TiC ou ZrC, les couches d'oxydes formées à la surface de ces derniers sont poreuses et facilitent l'oxydation du matériau [Tampieri, 92] [Shimada, 95].

Par conséquent, les matrices SiC sont les plus courantes en raison de leur meilleure résistance à l'oxydation, mais également en raison de leur plus faible densité (4,93 pour TiC et 6,7 pour ZrC contre 3,21 pour SiC).

Il existe une variante de la matrice SiC avec les matrices multicouches dites autocicatrisantes. Le but est d'améliorer la protection contre l'oxydation des composites SiC/SiC et d'augmenter leur durée de vie en atmosphère sévère [Lamoureux, 99]. Les matrices de cette classe sont déposées couche par couche par voie gazeuse (Figure I. 9). Des éléments tels que B ou Si y sont introduits, leur oxydation conduisant à la formation de verres (à base de SiO_2 ou de B_2O_3), plus ou moins fusibles suivant leurs compositions. Ces verres remplissent par capillarité les microfissures de la matrice qui se forment sous charge, ralentissant ainsi la pénétration de l'oxygène [Naslain, 99].

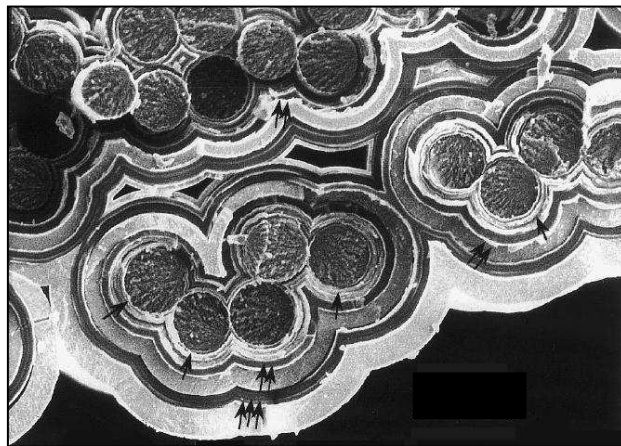


Figure I. 9 : Section transverse d'un composite à matrice multiséquentielle

I.1.3/ Les voies d'élaboration des composites à matrice céramique

Compte tenue de l'utilisation de fibres SiC longues aux seins des CMC, trois principales voies d'élaboration sont utilisées pour aboutir à la densification des matériaux sans dégrader le renfort fibreux (remplissage de la porosité par apport de la matrice) [Mühlratzer, 99]:

- Voie gazeuse ;
- Voie liquide ;
- Procédé céramique.

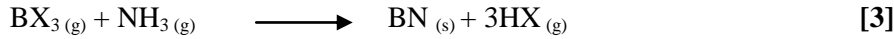
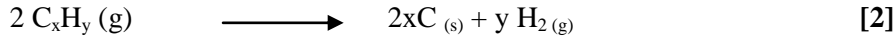
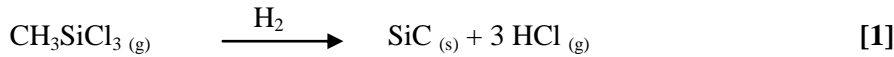
I.1.3.1/ Elaboration à partir de la voie gazeuse

L'élaboration à partir de la voie gazeuse se réfère au procédé CVI (Chemical Vapor Infiltration) ou infiltration chimique en phase vapeur.

Les différents constituants du composite tels que l'interphase et la matrice sont successivement déposés à partir de la décomposition de gaz précurseurs à des températures élevées (900-1100°C) et sous faible pression.

Le matériau de départ est une préforme fibreuse 2D ou 3D maintenue par un outillage en graphite. Durant les différentes étapes de densification, l'interphase puis la matrice SiC sont déposées à la

surface des fibres, au travers du réseau poreux de la préforme, selon les équations de bilan suivantes [Choy, 03] [Naslain, 04] :



Avec X = F, Cl

Au contact de la surface chaude des fibres, servant alors de substrat, un gaz ou un mélange de gaz réagit pour former une phase solide thermodynamiquement stable. Ainsi, le carbure de silicium est obtenu à partir du méthyltrichlorosilane (MTS) en utilisant le dihydrogène en tant que gaz vecteur et réducteur (réaction 1). Un hydrocarbure est ajouté dans la phase gazeuse pour le dépôt de carbone (réaction 2) et des matrices de type carbure. Les nitrures sont obtenus à partir de mélanges gazeux plus complexes.

Afin que la porosité résiduelle finale du composite soit la plus faible possible, il est nécessaire que la vitesse de dépôt soit suffisamment lente par rapport à la vitesse de diffusion des gaz. C'est pourquoi, le maintien des chemins d'accès aux gaz au sein de la préforme (porosité ouverte) jusqu'à la fin du processus de densification est un point fondamental.

Il existe plusieurs variantes du procédé CVI telles que la CVI à flux forcé, obligeant les gaz réactifs à traverser la préforme fibreuse, la CVI par gradient thermique, permettant de maintenir les pores d'entrées ouverts plus longtemps ou encore la CVI pulsée [Bertrand, 98]. Cette dernière consiste à répéter des cycles d'introduction des gaz à pression atmosphérique, de réaction, et d'évacuation par vide primaire des gaz de réaction. Elle permet notamment d'obtenir une matrice séquencée comprenant des dépôts de différentes natures de quelques nanomètres d'épaisseur [Naslain, 01].

Enfin, c'est le procédé CVI isotherme et isobare (I-CVI) qui est actuellement le plus utilisé dans l'industrie car il est adapté à une grande variété de préformes et permet la consolidation d'un grand nombre de matériaux simultanément (Figure I. 10). Les préformes fibreuses sont soumises aux flux des gaz précurseurs dans un four. Ces derniers pénètrent les préformes par diffusion. Dans le but d'éviter la fermeture des pores durant le dépôt et pour favoriser la diffusion, la cinétique de dépôt est réduite en abaissant la température, le flux gazeux et la pression totale [Naslain, 04].

La I-CVI est un procédé d'élaboration menant à des interphases et des matrices de grande qualité. Elle est utilisée à l'échelle industrielle pour l'élaboration de composites C/C, C/SiC et SiC/SiC possédant d'excellentes propriétés mécaniques. En revanche, il s'agit d'un procédé nécessitant des investissements importants pour que la cadence de production soit élevée. La lenteur des dépôts implique des centaines d'heures de traitement et donc des temps de fabrication de plusieurs semaines. De plus, un usinage périodique des pièces au cours de leur densification est souvent indispensable pour maintenir les pores d'entrées ouverts afin d'achever la densification, entraînant un surcoût

conséquent. Les CMC produits possèdent néanmoins une porosité résiduelle non négligeable de 10-15%, point défavorable pour la tenue à l'oxydation dans le cas où la matrice n'est pas autocicatrisante.

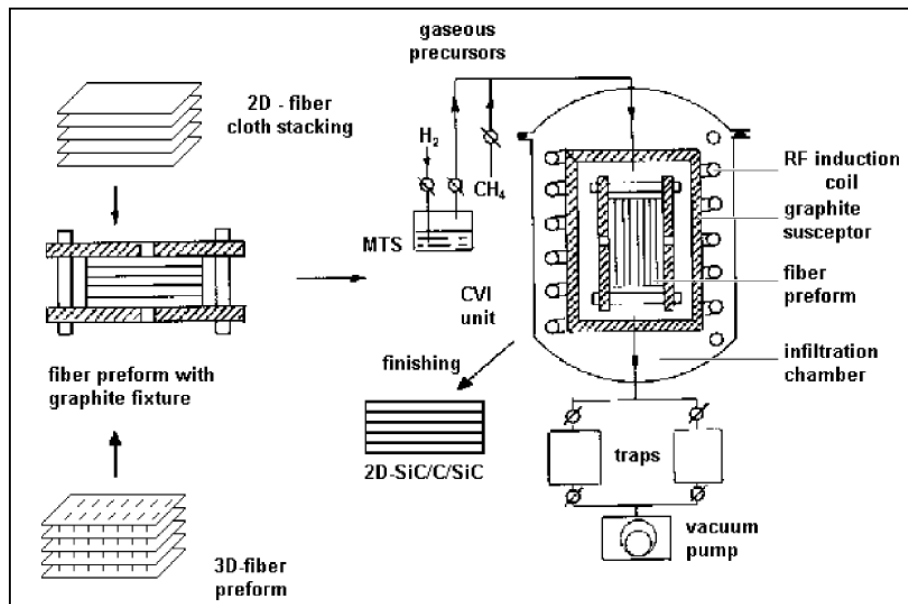


Figure I. 10 : Schéma du procédé I-CVI pour fabrication de matériaux CMC

I.1.3.2/ Elaboration par voie liquide

L'élaboration par voie liquide de composites à matrice céramique peut être réalisée grâce à deux procédés :

- L'imprégnation par un métal liquide sans réaction (MI : Melt Infiltration) ou avec réaction (RMI : Reactive Melt Infiltration).
- L'imprégnation et la pyrolyse d'un précurseur organométallique (PIP : Polymer Infiltration and Pyrolysis).

RMI ou MI

Ce procédé d'élaboration est utilisé quand l'un des éléments constituant la matrice céramique possèdent une température de fusion modérée et qu'il est susceptible de mouiller les fibres. C'est le cas pour deux éléments : l'aluminium ($T_f=650^\circ\text{C}$) [Kevorkijian, 99] et le silicium ($T_f=1416^\circ\text{C}$) [Luthra, 93].

L'imprégnation par de l'aluminium liquide conduit à la formation d'une matrice d'alumine (procédé DIMOX) [Murthy, 95]. Par capillarité, l'aluminium pénètre dans le réseau poreux d'une préforme et sous une atmosphère oxydante, une matrice d'alumine se forme selon un processus complexe impliquant la dissolution de l'oxygène et la précipitation de Al_2O_3 . Le procédé peut être étendu à la formation d'une matrice à base nitrure (AlN) s'il est conduit dans une atmosphère contenant de l'azote (Procédé PRIMEX) [Daniel, 95]. Ces deux procédés s'effectuant à une température d'environ 1200°C , il est possible de les utiliser avec des fibres SiC de première génération (Nicalon).

L'imprégnation liquide du silicium mène à une matrice formée de carbure de silicium après réaction du silicium et d'un réseau carboné dans une préforme [Ichard, 02].

Les premiers travaux sur la siliciuration remontent à la fin des années 50 [Popper, 60], puis General Electric a introduit l'imprégnation de céramiques renforcées par des fibres de carbone au début des années 70 [Hillig, 75] et enfin, ce procédé a été utilisé pour l'élaboration de composites SiC/SiC au début des années 90 [Luthra, 93].

De manière analogue à l'aluminium, le silicium liquide pénètre par capillarité dans une préforme fibreuse et réagit avec le carbone préalablement apporté par un dépôt CVI, une barbotine ou par imprégnation et pyrolyse d'une résine organique, par exemple une résine phénolique.

Deux voies ont été développées pour l'industrialisation : une voie dite « prepreg » faisant intervenir une pré-imprégnation des fibres, et une voie dite « slurry cast », pour laquelle les fibres sont d'abord tissées puis superposées pour former une préforme avant d'être imprégnées (Figure I. 11) [Luthra, 01].

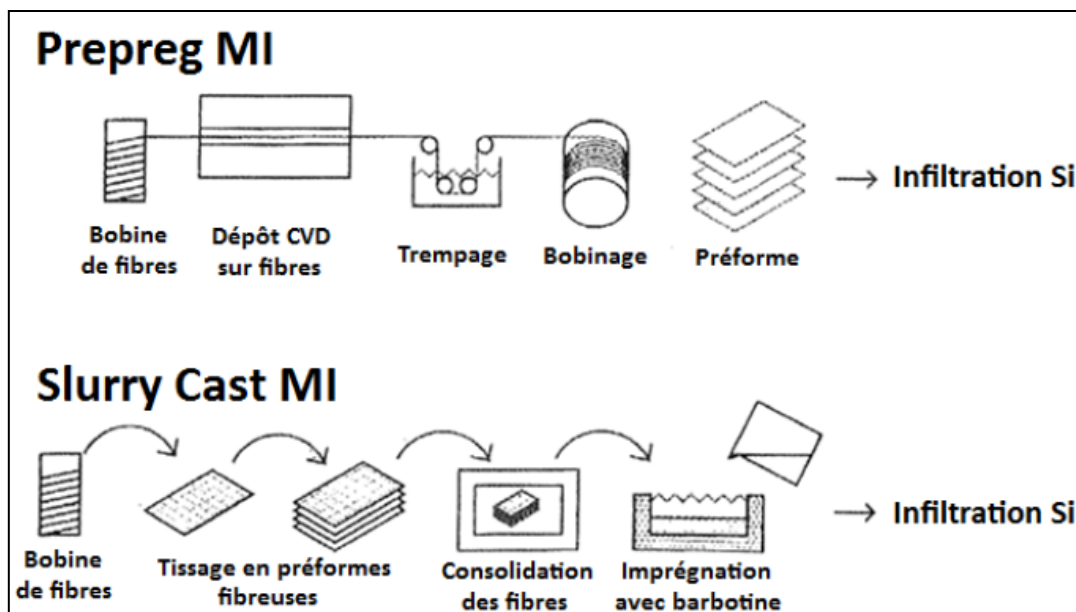


Figure I. 11 : Procédés d'imprégnation par le silicium liquide de G. E.

La RMI du silicium est simple, rapide et conduit à un composite dense. Cependant, la présence de silicium libre résiduel abaisse la réfractarité ainsi que les performances mécaniques du composite et limite son utilisation à très haute température. L'application de températures très élevées durant l'élaboration implique l'utilisation de fibres stables thermiquement, telles que les fibres de carbure de silicium de troisième génération.

De plus, la RMI est limitée par l'endommagement des fibres qui interagissent chimiquement avec le métal en fusion, rendant nécessaire le dépôt par CVI d'une couche de pré-consolidation et d'une interphase jouant le rôle de barrière de diffusion ou de barrière sacrificielle.

Imprégnation et pyrolyse d'un précurseur organosilicié (procédé PIP)

Le développement des céramiques non-oxydes à partir de précurseurs polymères remonte au début des années 60 [Ainger, 60]. La conversion d'un polysilazane, d'un polysiloxane et d'un polycarbosilane en une fibre céramique à base $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ pour des applications haute température apparaît dix ans après [Verbeek, 73]. Des progrès significatifs ont été apportés par Yajima et son équipe au Japon, à la fin des années 70, avec la commercialisation de la fibre Nicalon à partir de la pyrolyse d'un polycarbosilane [Yajima, 78].

La mise en application des précurseurs céramiques pour l'élaboration de composites à matrice céramique a débuté à la fin des années 90.

L'élaboration d'un CMC par procédé PIP (Polymer Infiltration Pyrolysis) consiste à faire pénétrer une résine précéramique à l'intérieur d'une préforme fibreuse, puis à la transformer en céramique par des traitements thermiques appropriés. Le procédé se décompose en trois étapes [Ziegler, 99]:

1/ L'imprégnation du précurseur dans une préforme fibreuse : différentes techniques peuvent être employées telles que l'imprégnation sous vide (la préforme est immergée dans la résine au sein d'une enceinte sous vide primaire) ou par procédé RTM (Resin Transfert Molding : la résine est injectée sous pression dans une préforme placée dans un moule) [Jones, 99].

2/ La réticulation *in situ* du précurseur : elle conditionne la pyrolyse et le rendement céramique en permettant aux chaînes polymères de se lier afin que seuls des groupes méthyles et des hétéroatomes (oxygène, hydrogène et azote) soient évacués. L'étape de réticulation est réalisée à des températures comprises généralement entre 200 et 250°C. L'utilisation d'un catalyseur, tel que le dicumylperoxyde pour les polysilazanes par exemple, permet de diminuer la perte de masse et d'abaisser la température de réticulation [Nguyen, 11] [Ziegler, 99].

3/ La pyrolyse (céramisation du précurseur) : elle permet de transformer le réseau obtenu par réticulation en céramique. La céramisation est effectuée généralement par chauffage conventionnel mais il existe également des pyrolyses par irradiation ou encore par micro-onde [Dong, 02]. La nature et la cristallinité de la matrice ex-résine dépendent de la température de pyrolyse, de la vitesse de montée en température mais aussi de l'atmosphère sous laquelle le traitement est réalisé [Gumula, 04] [Duan, 12].

Les précurseurs précéramiques sont synthétisés par polymérisation de monomères, ainsi le choix des résines précéramiques est pléthorique et conditionne directement la nature de la matrice (Figure I. 12) [Colombo, 10].

Les résines polycarbosilane (PCS) produisent des matrices composées d'une phase Si-O-C, ou SiC+C suivant le type de réticulation, tandis que les résines du type polysilazane (PSZ) forment des phases Si-C-N et peuvent produire sous certaines conditions à une matrice Si_3N_4 [Greil, 00] [Qi, 05].

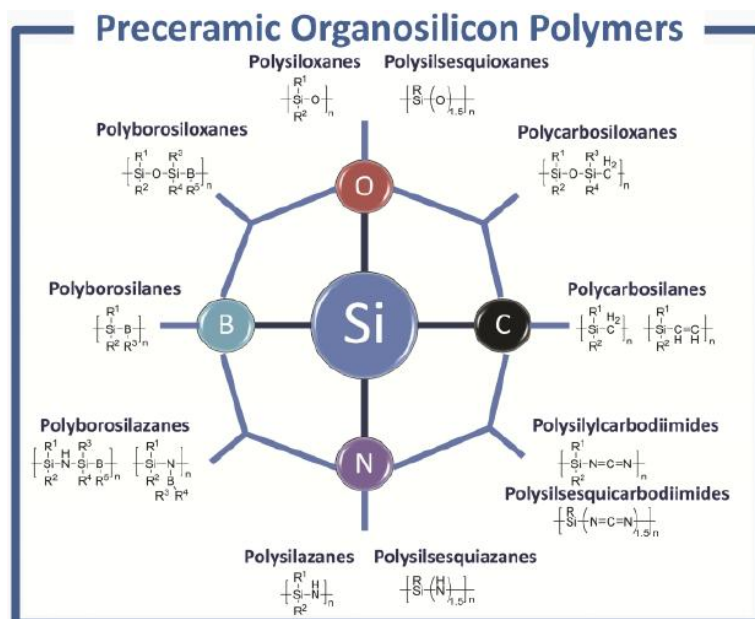


Figure I. 12 : Composition des résines précéramiques dans le système Si-O-C-N-B

Le procédé PIP est une technique d'élaboration relativement simple à mettre en œuvre. Or, en raison d'un retrait significatif du précurseur durant la céramisation, la matrice obtenue est poreuse. Ainsi, un grand nombre de cycles PIP sont nécessaires pour réduire la porosité résiduelle, typiquement entre six et dix cycles, et s'approcher du taux de densification du procédé CVI [Naslain, 05] [Jones, 99].

Une amélioration de ce procédé est possible en chargeant la résine précéramique avec des poudres de manière à limiter le retrait. Ces charges peuvent être inertes ou réactives. Dans le second cas, des poudres métalliques ou intermétalliques réagissent avec les gaz produits pendant la conversion polymère-céramique mais aussi avec l'atmosphère de pyrolyse pour former des carbures, des nitrures, des oxydes ou encore des siliciures (Figure I. 13). La réaction de ces charges peut s'accompagner d'un accroissement de volume, compensant en partie le retrait volumique lors de la céramisation [Greil, 92] [Greil, 98] [Colombo, 10].

Néanmoins, l'ajout de charges induit une augmentation de la viscosité au détriment de l'imprégnation à cœur de la préforme.

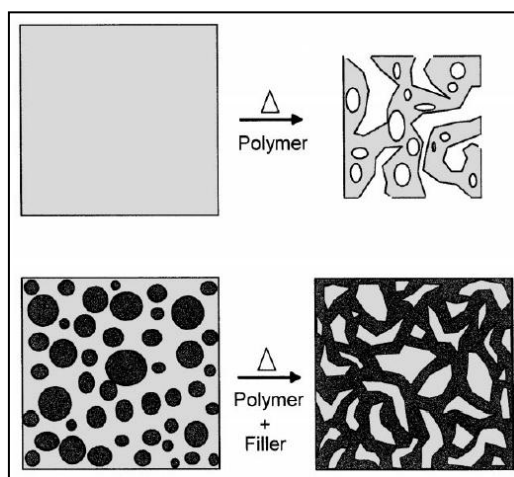


Figure I. 13 : Principe de la conversion polymère-céramique avec et sans charge

Le Tableau I. 3 recense les prises de volume de quelques éléments et composés, formant des nitrures par réaction avec N_2 ou NH_3 , intéressants pour la composition de CMC [Greil, 92].

Espèces réactives	N_2 ou NH_3 (g)
Ti	TiN +8%
Al	AlN +26%
B	BN +142%
Si	Si_3N_4 +13%
TiSi₂	TiN/ Si_3N_4 +53%
TiB₂	TiN/BN +114%

Tableau I. 3 : Prise de volume de quelques éléments et composés par nitruration

Contrairement aux procédés MI et RMI où les températures d'élaboration élevées nécessitent l'emploi de fibres SiC pures (troisième génération), le procédé PIP, est un procédé d'élaboration à relativement basse température puisque les températures appliquées pour effectuer l'étape de pyrolyse sont d'environ 1000°C.

A l'instar de la CVI et en raison de la grande variété de précurseurs organosiliciés disponibles, le procédé PIP permet de contrôler la composition de la matrice. Cependant, cette dernière est inhomogène à cause du dégagement gazeux au cours des traitements thermiques [Kotani, 02].

De plus, le fort retrait volumique des résines durant leur céramisation rend nécessaire la répétition des cycles d'imprégnation et de pyrolyse. Le procédé est ainsi long et coûteux, d'autant plus que les précurseurs sont relativement chers. Il est possible de pallier ce problème en chargeant les précurseurs avec des poudres limitant ou compensant ce retrait, mais au détriment de la viscosité et donc de la qualité de l'imprégnation.

I.1.3.3/ Voie céramique

L'élaboration de CMC par procédés céramiques fait essentiellement référence à l'introduction de poudres céramiques à l'intérieur d'une préforme fibreuse, suivi d'un traitement thermique de consolidation par frittage, compaction uniaxiale ou pressage isostatique à chaud, afin de former un réseau continu et une matrice homogène.

Le choix des poudres détermine la nature de la matrice. Des poudres SiC, des nitrures ou encore des oxydes sont principalement utilisées [Hebsur, 99].

Les préformes fibreuses peuvent être imprégnées par les poudres céramiques de différentes manières. La plus simple est l'imprégnation sous pression réduite : un matériau est immergé dans une barbotine, d'une poudre ou d'un mélange de poudres, préalablement stabilisée. L'ensemble est placé dans une enceinte où le vide est effectué, ainsi l'air contenu dans la porosité de la préforme est progressivement évacué puis remplacé par la suspension. L'échantillon est ensuite séché dans le but de conserver uniquement la poudre. L'imprégnation sous vide est d'autant plus efficace que la barbotine est chargée, à condition que sa viscosité reste acceptable.

L'Aspiration de Poudre Submicronique (APS) est une autre technique d'imprégnation de poudre, mais plus efficace. Elle consiste à forcer une suspension à travers une préforme fibreuse par application d'une pression ou du vide. Les poudres sont retenues par un filtre placé en dessous de cette dernière.

Quelle que soit la technique d'imprégnation utilisée, une étape de densification est nécessaire pour obtenir une matrice homogène et liée.

Il est connu que le frittage d'une poudre SiC nécessite des températures de mise en œuvre très élevées. De plus, la pression appliquée par le procédé, combinée avec les hautes températures ont pour effet de dégrader considérablement le renfort fibreux.

Le procédé NITE (Nano Infiltration and Transient Eutectics) permet par l'ajout d'agents de frittage tels qu' Al_2O_3 ou Y_2O_3 d'abaisser la température de frittage de poudres SiC nanométriques pour une pression appliquée comprise entre 15 et 20MPa (Figure I. 14) [Naslain, 04] [Katoh, 02]. Les matériaux ainsi élaborés présentent une excellente densification (5% de porosité résiduelle), de bonnes propriétés thermiques et un haut module d'Young. Ces matériaux présentent cependant une faible déformation à rupture et une résistance au fluage modérée du fait de la présence aux joints de grain de phases oxydes.

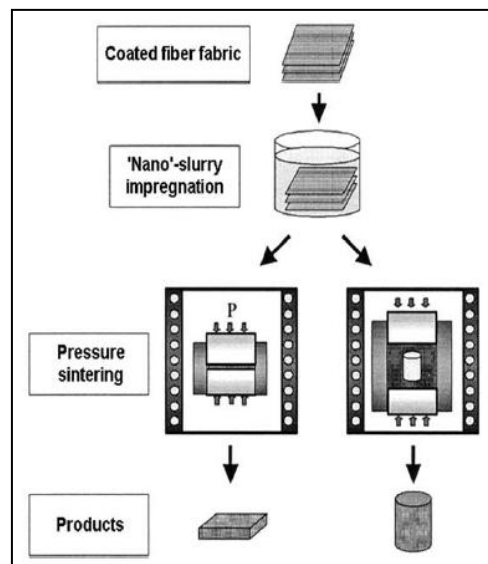


Figure I. 14 : Procédé NITE pour l'élaboration d'un composite à partir d'une suspension de SiC nano.

I.1.3.4/ Procédés hybrides

Chaque procédé présenté ci-dessus (CVI, RMI, PIP...) comporte des avantages et des inconvénients. Un composite à matrice céramique élaboré entièrement par CVI présente de bonnes propriétés mais il est coûteux et long à produire. L'élaboration par voie liquide permet de produire des composites plus rapidement mais la technique n'est pas encore mature industriellement.

Les procédés hybrides sont parfois utilisés afin d'optimiser à la fois la densification des préformes fibreuses mais aussi les coûts de production. Dans une première étape, la voie gazeuse est privilégiée pour le dépôt d'interphase alors que, dans un second temps, les voies liquides et céramiques peuvent être utilisées afin d'élaborer la matrice et combler la porosité résiduelle.

I.1.4/ Propriétés mécaniques des CMC

Le comportement mécanique d'un composite à matrice céramique dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la nature des constituants, l'intensité de la liaison fibre/matrice, la température d'utilisation, l'atmosphère, le taux volumique ou encore le taux de porosité résiduelle.

Les contraintes à rupture des fibres SiC produites par *Nippon Carbon* après différents traitements thermiques sous air humide, ainsi que leur comportement après traitement thermique à 1400°C sous air sec ou humide sont reportés respectivement sur la Figure I. 15 et la Figure I. 16 [Takeda, 98].

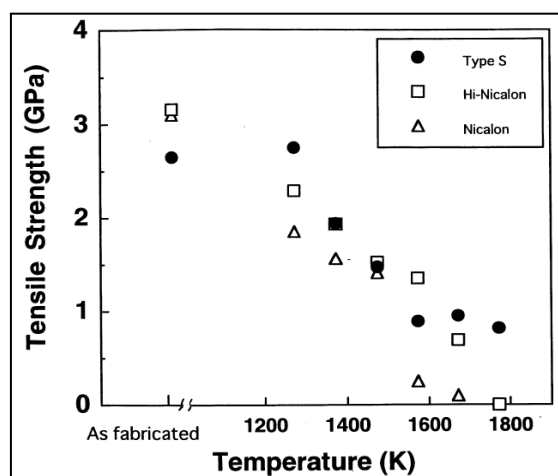


Figure I. 15 : Contrainte à rupture en traction de fibres SiC après 10h de traitement thermique sous air humide (2% H₂O)

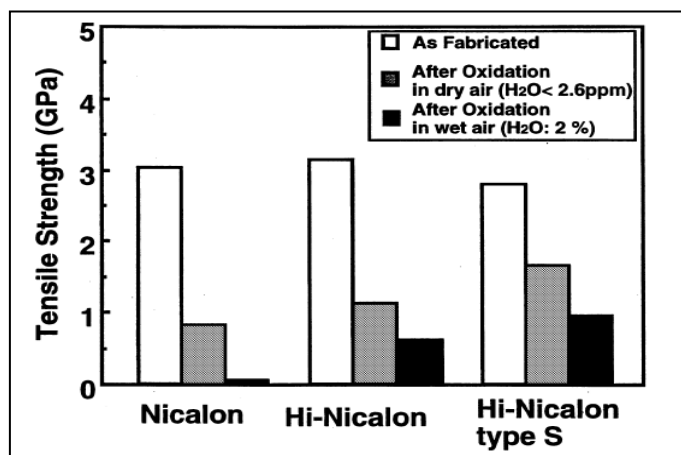


Figure I. 16 : Contrainte à rupture en traction de fibres SiC après traitement de 10 heures à 1400°C sous air sec ou humide

De manière générale, les propriétés de la fibre Nicalon, tels que la contrainte à rupture et le module d'Young, ne sont stables que jusqu'à 800°C. En effet, le taux d'oxygène de ces fibres limite leur utilisation à des températures plus élevées en raison du changement de microstructure, des pores se formant lors de la dégradation de la phase oxycarbure. Ce taux d'oxygène est plus faible dans la composition de la fibre Hi-Nicalon lui permettant de conserver ses propriétés jusqu'à 1300°C. Les

hauts degrés de cristallinité et de pureté de la Hi-Nicalon S sont responsables des meilleures propriétés mécaniques de ces fibres en température.

Les composites à matrice céramique standards ($\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$) ont un comportement mécanique qualifié « d'inverse ». C'est-à-dire qu'à contrario d'un composite à matrice organique où les fibres cèdent les premières lors de l'effort mécanique, la rupture de la matrice intervient avant celle des fibres dans le cas d'un CMC [Naslain, 98].

Trois domaines sont généralement observés sur les courbes contrainte/déformation (Figure I. 17). Un premier domaine linéaire correspond aux déformations de la matrice et des fibres du composite.

Le deuxième domaine est non-linéaire et correspond à la fissuration matricielle au-delà d'un certain niveau de contrainte (80-100MPa).

Après saturation de cette fissuration matricielle, un dernier domaine linéaire apparaît, correspondant à une reprise de l'effort par les fibres. Finalement, la rupture non fragile du matériau se produit pour une contrainte comprise entre 300 et 350MPa (taux volumique de fibres d'environ 40%) [Naslain, 03].

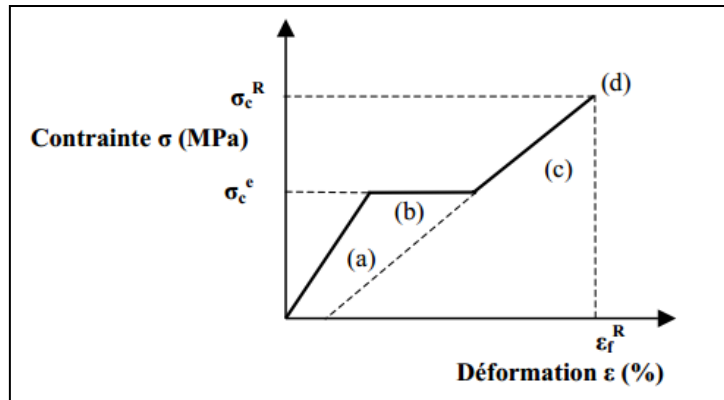


Figure I. 17 : Comportement théorique d'un composite 1D en traction

Au cours de cycles de chargement-déchargement à contrainte croissante (Figure I. 18), le composite s'endommage et présente de faibles déformations résiduelles sous sollicitation nulle, une évolution de l'hystérésis des boucles et surtout une diminution du module d'Young est observée en raison de la décohésion interfaciale, de la fissuration matricielle ou encore de la rupture des fibres les plus faibles [Penas, 02].

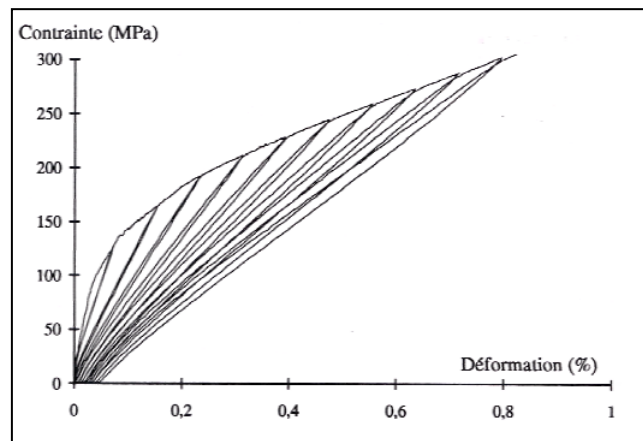


Figure I. 18 : Cycles de chargement-déchargement d'un composite SiC/SiC à température ambiante

I.1.5/ Applications des CMC

Les composites à matrice céramique non oxyde peuvent être utilisés comme pièce de structure à des températures pouvant atteindre 1500°C. Les champs d'application des CMC concernent principalement le domaine de l'aéronautique militaire, le domaine de l'aérospatial, celui de l'énergie et maintenant de l'aéronautique civile.

Les avions commerciaux sont soumis à des normes de plus en plus strictes de réduction des émissions polluantes et sonores. La masse de ces derniers doit ainsi être abaissée et les rendements des moteurs améliorés.

Les parties chaudes des réacteurs sont actuellement composées de superalliages à base nickel dont la densité moyenne est comprise entre 8 et 9g/cm³. Ce sont des matériaux performants mais difficiles à produire et limités à une température d'utilisation d'environ 1100°C.

Les CMC présentent donc le double avantage d'être plus légers et plus réfractaires que les superalliages à base nickel utilisés actuellement et permettent à la fois une réduction de la masse des moteurs et un contrôle de la combustion de manière à limiter la formation d'espèces polluantes.

Le développement des composites SiC/SiC élaborés par voie CVI a débuté dans les années 80 quand la Société Européenne de Propulsion (aujourd'hui Herakles), et d'autres entreprises commencèrent à développer des équipements et des procédés afin de produire des pièces pour l'espace, la défense, et d'autres domaines d'application.

Herakles est à la pointe de cette technologie et a démontré les performances de ces matériaux dans un grand nombre d'essais sur moteurs ou en vol dont voici quelques exemples :

- chambres de combustions et divergents pour moteurs de fusée à propergol liquide (Figure I. 19) ;
- protection thermique d'engins spatiaux ;
- volets, nez de tuyère, accroche flamme, pour les moteurs d'avion (Figure I. 20).

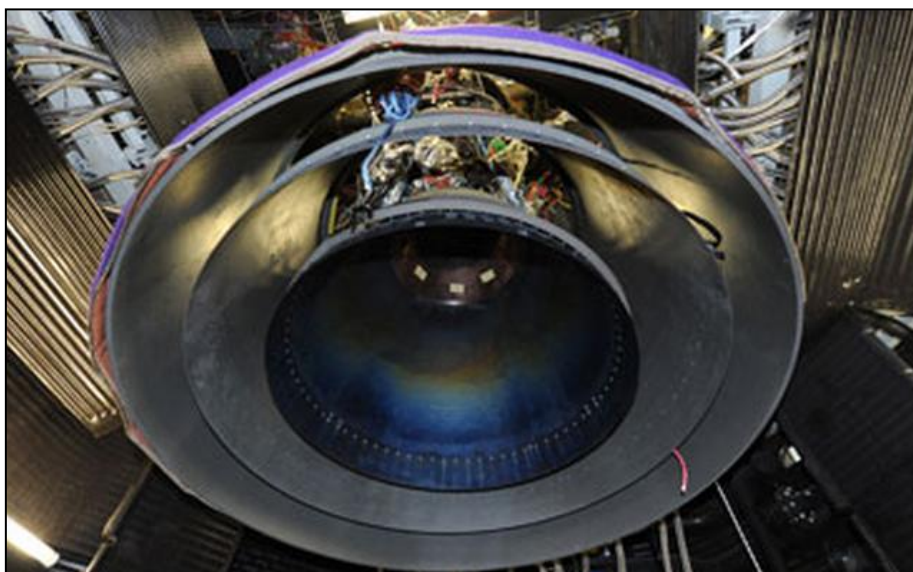


Figure I. 19 : Divergent déployable du moteur Vinci développé par Herakles

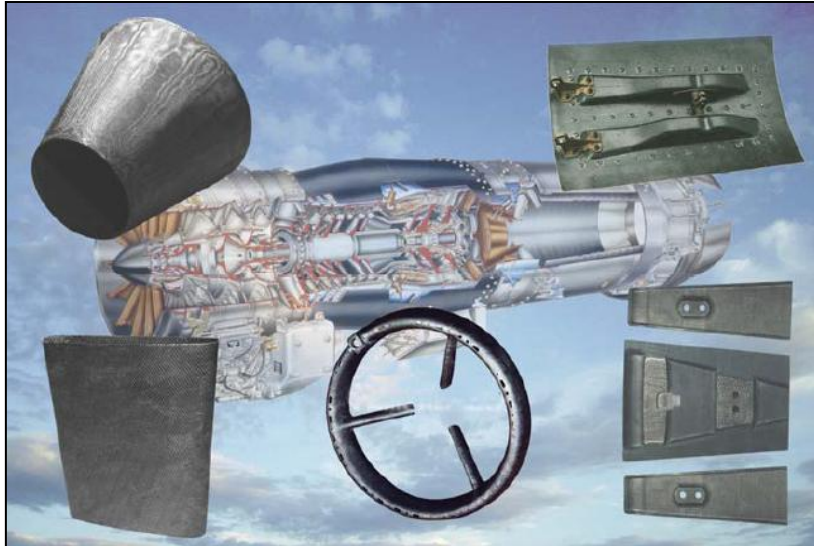


Figure I. 20 : Quelques pièces en composite en matrice SiC_{CVI} pour moteur aéronautique, développés par Herakles : volets primaires (en bas à droite), volets secondaires (en haut à droite), accroche flamme, cône d'échappement.

Un Mirage 2000 équipé de volets en composite SiC/SiC a fait une démonstration en vol au Salon du Bourget en 1989, des volets de la dernière génération de composite SiC/SiC à matrice autocicatrisante ont été testés avec succès sur des moteurs F100 – PW de Pratt et Whitney.

Les volets des moteurs M88 du Rafale (Figure I. 21), ainsi que de certains moteurs de Mirage et de F16, sont, à ce jour, fabriqués par Herakles.



Figure I. 21 : Moteurs M88 du rafale, équipés de ses volets en C/SiC

En 2012, un Airbus d'essai A320 MSN001 a fait son tout premier vol avec un de ses moteurs équipé d'un cône central d'éjection en composite à matrice céramique conçu par Safran. C'est en effet la première fois qu'un avion civil expérimentait l'utilisation d'un CMC. La mise en service de la pièce est prévue pour 2019.

Depuis une dizaine d'années, les fabricants de moteurs d'avions travaillent sur l'élaboration d'aubes de turbine en CMC (Figure I. 22). Le défi technologique qu'elles représentent s'explique par leurs faibles dimensions, leur forme compliquée et le haut degré de précision qu'elles requièrent.

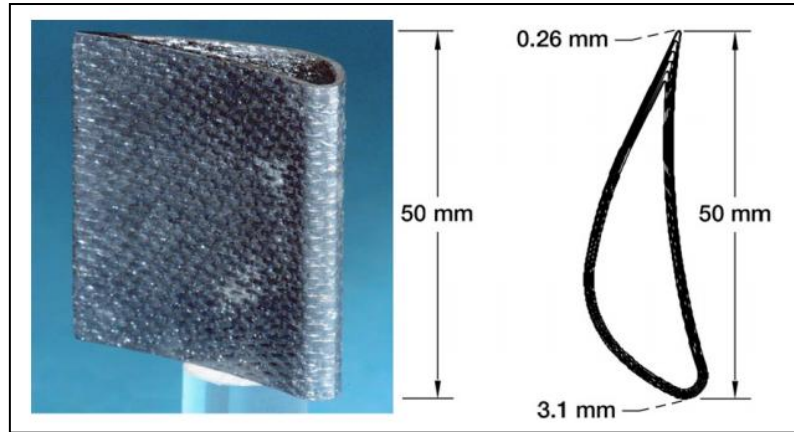


Figure I. 22 : Aube de turbine élaboré par procédé CVI-MI

Les composites SiC/SiC CVI sont aussi envisagés dans les réacteurs nucléaires, en raison de la bonne résistance de la phase β du SiC aux radiations, de leur excellente résistance à la rupture à haute température, au fluage, à la corrosion et aux chocs thermiques. En outre, leur excellente résistance à la fatigue thermique, permet de prévoir que les cycles de démarrage, d'arrêt ou encore les accidents, ne devraient induire de dégâts significatifs dans les pièces.

I.2/ L'oxynitrure de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)

I.2.1/ Historique

Les céramiques à base de silicium telles que le carbure de silicium (SiC), le nitrure de silicium (Si_3N_4) et l'oxynitrure de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) sont considérées comme des matériaux thermostructuraux très prometteurs, grâce à leur faible densité, leur résistance mécanique, leur inertie chimique et leur excellente résistance à l'oxydation [Washburn, 67a].

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ a été découvert en 1926 sous la forme Si-N-O dans un échantillon de la météorite *Jajh deh Kot Lalu*, tombée dans le village du même nom dans une province du Pakistan [Anderson, 64].

Sa composition a été déterminée avec exactitude en 1954 [Cahn, 04] et sa description cristallographique paraît dans le journal « *Nature* » en 1964 [Brosset, 64]. Toutefois, ce n'est qu'à partir de 1967 que des publications scientifiques sur ce matériau ont réellement commencé à paraître [Ohashi, 91].

Depuis les quarante dernières années, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est considéré comme un matériau réellement prometteur pour des applications à hautes températures, grâce à son excellente résistance à l'oxydation ainsi qu'aux chocs thermiques dans des environnements sévères.

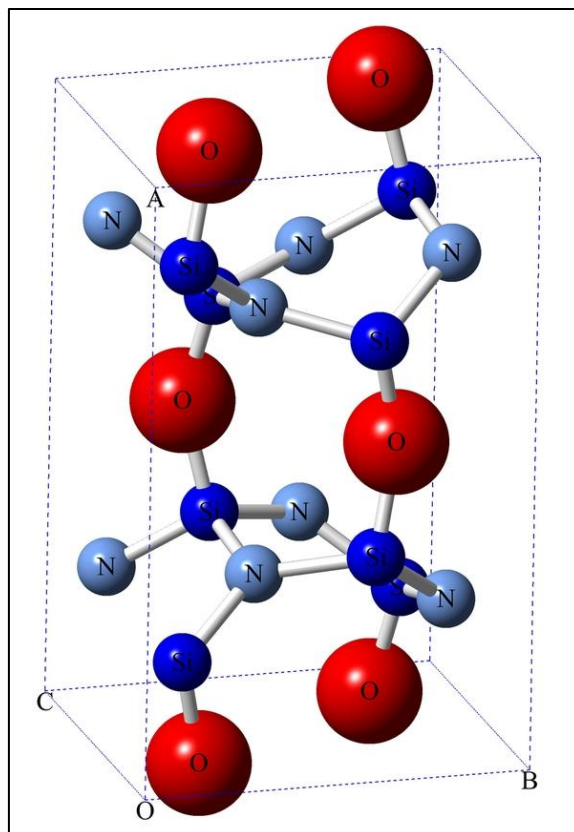
Bien que les perspectives d'utilisations de l'oxynitrure de silicium aient été moindres que celles du nitrure de silicium dans le passé, des études montrent que la tendance actuelle est inversée. Ceci peut s'expliquer par l'intérêt croissant pour cette céramique concernant l'utilisation dans des dispositifs microélectroniques [Viscaïno, 93] [Sanchez, 99] [Jintsugawa, 02] [Tompkins, 03], notamment pour des applications diélectriques, des barrières de diffusion ou encore des dépôts antiréfléchissants [Gusev, 99].

I.2.2/ Propriétés de l'oxynitrure de silicium

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ se trouve sous la forme « Sinoite » dont le cristal possède une symétrie orthorhombique $\text{Cmc}2_1$ [Brosset, 64]. Les atomes de silicium sont au centre d'un tétraèdre composé d'un atome d'oxygène et de trois atomes d'azote (Figure I. 23).

L'oxynitrure de silicium possède des propriétés semblables à celles de Si_3N_4 et SiC tout en bénéficiant d'une faible densité et d'une résistance à l'oxydation plus élevée que SiC .

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est considéré comme le nouveau matériau thermostructural pouvant remplacer Si_3N_4 dans certaines applications à très haute température [Wu, 13].

Figure I. 23 : Structure cristalllographique de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

Le Tableau I. 4 ci-dessous compare quelques caractéristiques de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ avec Si_3N_4 et SiC [Tong, 07]. Le module d'Young de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est moins élevé que celui des deux autres céramiques. Cette différence s'explique par des liaisons iono-covalentes moins fortes, due à la présence d'oxygène dans le composé.

Caractéristiques	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	Si_3N_4	SiC
Module d'Young (GPa)	230	320	400
Densité	2,81	3,27	3,20
Coefficient de dilatation (K^{-1})	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$

Tableau I. 4 : Caractéristiques de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ comparées à celles de Si_3N_4 et SiC

I.2.3/ Données thermodynamiques

La Figure I. 24 représente le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ [Hillert, 92]. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est le seul composé intermédiaire dans ce système. Ses liaisons fortement covalentes en font une espèce plus stable thermodynamiquement que Si_3N_4 (fusion congruente à 2700°C) [Fegley, 81].

Dans le diagramme de phase Si-O-N (Figure I. 25), il apparaît deux domaines triphasés $\text{Si+Si}_3\text{N}_4\text{+Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et $\text{Si+SiO}_2\text{+Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [Rocabois, 96].

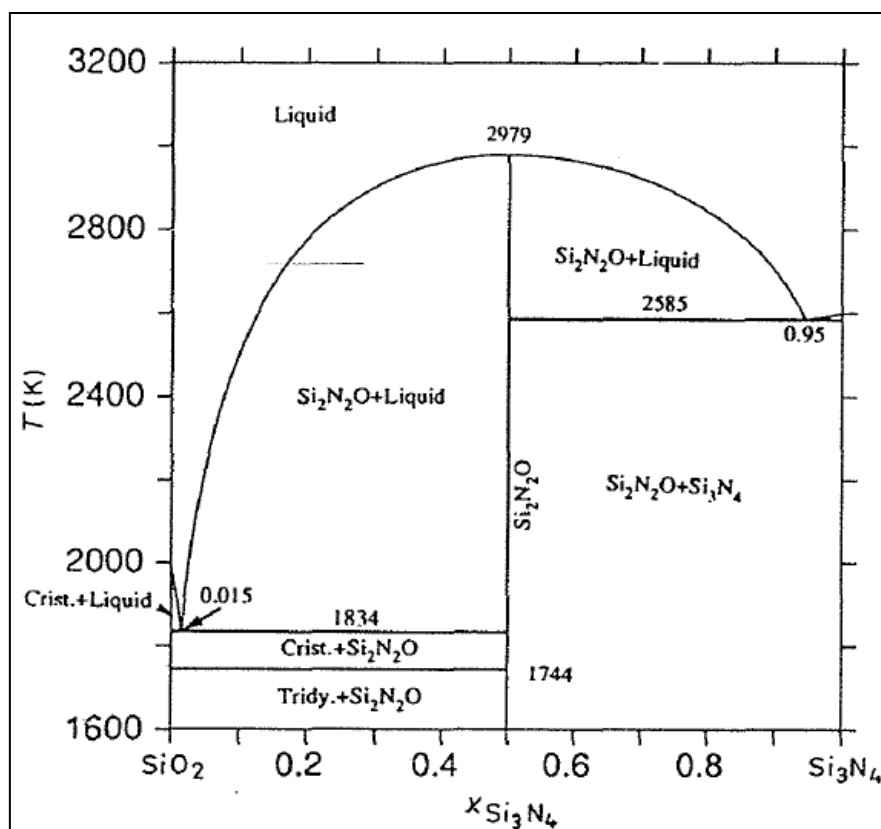


Figure I. 24 : Diagramme SiO_2 - Si_3N_4

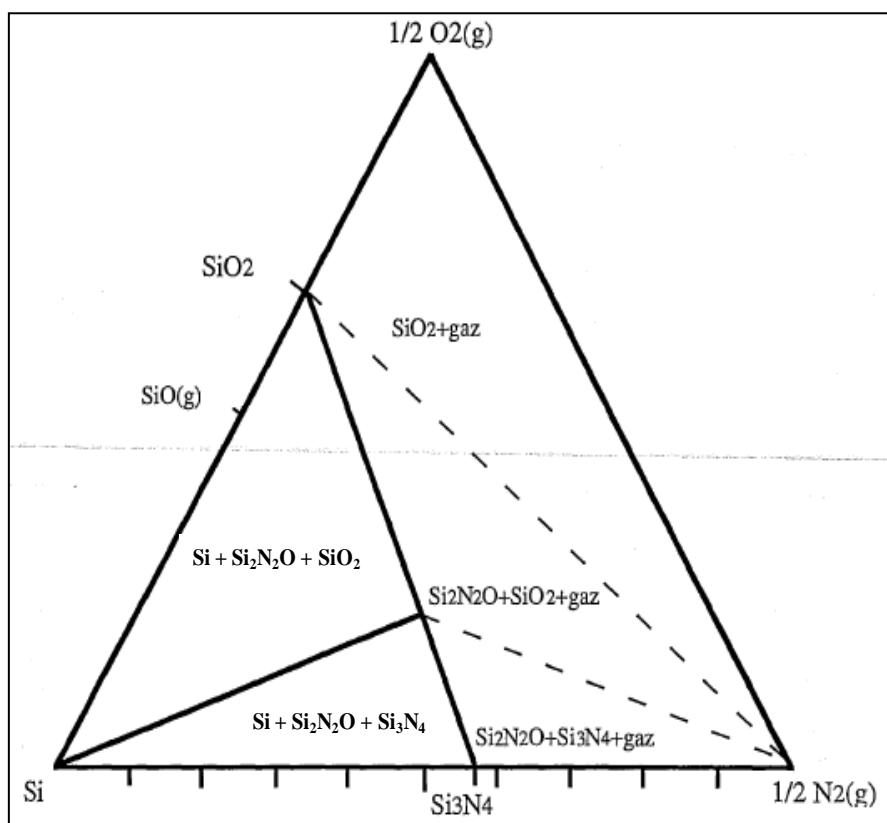


Figure I. 25 : Diagramme Si-O-N pour $T < 2100\text{ K}$

Le diagramme de prédominance du système Si-N-O à 1500K est beaucoup utilisé dans l'industrie puisqu'il permet de prévoir les réactions aux interfaces lors de l'oxydation de Si_3N_4 (Figure I. 26). Il montre que l'oxynitride de silicium est présent à l'interface entre la silice et le nitrure de silicium, quelles que soient les conditions de pression de diazote ou de dioxygène imposées, et que les pressions d'oxygène aux interfaces sont faibles [Rocabois, 93].

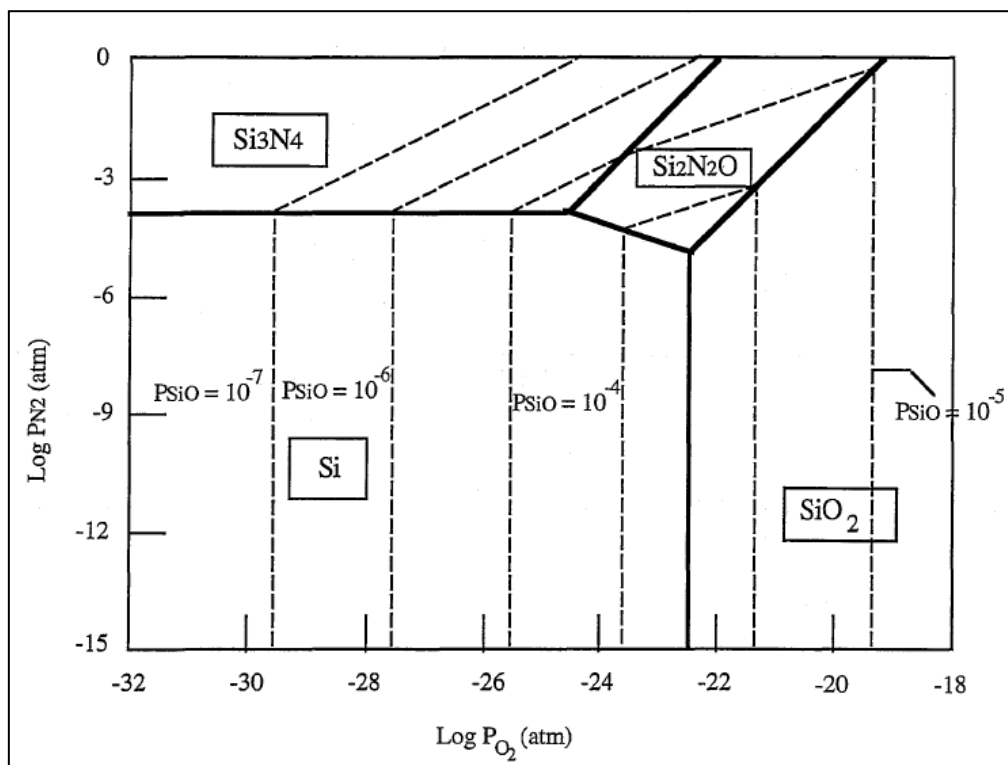
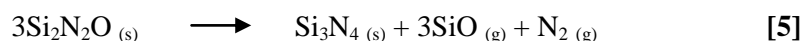


Figure I. 26 : Diagramme de prédominance du système Si-N-O à 1500K

La décomposition thermique de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ débute à partir de 1850°C en générant du nitrure de silicium, de l'oxyde de silicium gazeux et du diazote selon l'équation de bilan suivante :



Les calculs thermodynamiques correspondants montrent que la décomposition de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ peut être repoussée à plus haute température en imposant une pression d'azote dans le système. En effet, la pression partielle de SiO diminue quand celle de N_2 augmente. À titre d'exemple, à 1850°C, la pression partielle de SiO passe de $5,3 \cdot 10^2$ Pa sous 1bar d'azote à $2,5 \cdot 10^2$ Pa sous 10bar [Mitomo, 89].

Les données thermodynamiques concernant $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, notamment les valeurs de l'enthalpie de formation, sont difficiles à comparer dans la littérature compte tenu de la diversité des méthodes expérimentales employées. En effet, les états stationnaires dépendent des conditions opératoires et ne sont pas nécessairement proches de l'équilibre thermodynamique. Les cinétiques lentes de décomposition ainsi que les différentes approches expérimentales permettent d'expliquer en partie les incertitudes.

I.2.4/ Principales voies d'élaboration

L'oxynitride de silicium peut être formé par des traitements thermiques d'oxynituration permettant d'incorporer de l'azote dans des couches très fines de silice pour des applications en microélectronique (nituration de SiO_2 avec N_2O , NO , NH_3 , N_2) [Lednor, 89] [Temple-Boyer, 99] [Gusev, 01] (Figure I. 27). Ces traitements s'opèrent généralement à basse température : entre 800 et 1000°C.

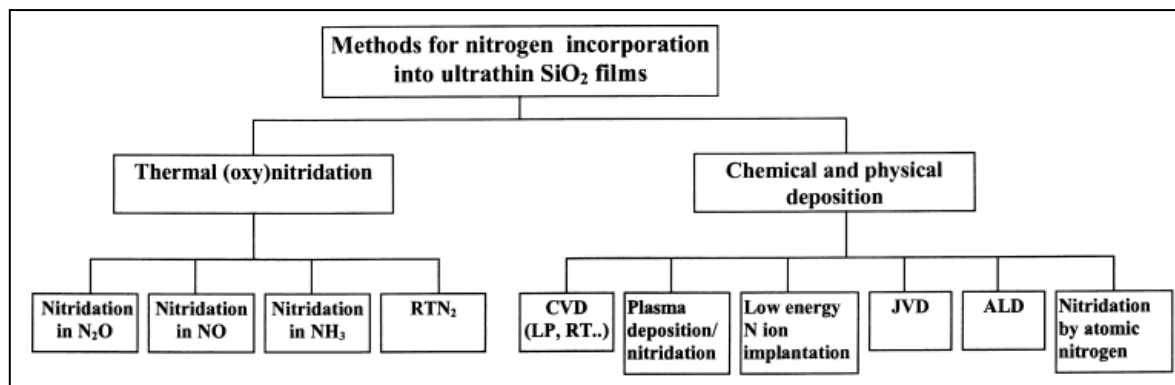


Figure I. 27 : Différents traitements conduisant à la formation de l'oxynitride de silicium

Le dépôt chimique ou physique en phase vapeur (CVD, PVD) permet la croissance de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sur un substrat suivant la réaction entre le disiloxane et l'ammoniac [Torrison, 03] :



Ce procédé est particulièrement intéressant puisque s'effectuant à basse température (environ 800°C), de plus la vitesse de croissance du dépôt est de l'ordre de 30 nm/min. Cependant, le précurseur gazeux (disiloxane) n'est pas disponible commercialement.

L'infiltration chimique en voie gazeuse (CVI) d'une préforme de silicium poreuse (poudres compactées) par N_2 et SiF_4 à des températures comprises entre 1100 et 1300°C mène à la formation de whiskers d'oxynitride de silicium [De la Pena, 07]. Les prises de masse, correspondant à la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, sont les plus élevées à 1300°C pendant deux heures sous un flux d'azote de 120 cm^3/min .

Outre l'élaboration de l'oxynitride de silicium par voie gazeuse, surtout destinée à l'industrie microélectronique où de faibles épaisseurs sont requises, la synthèse de poudres $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ puis des céramiques denses est principalement réalisée par des procédés plus classiques de traitement thermique de poudres réactives ou de frittage.

En 1967 paraît le premier brevet concernant la synthèse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par un traitement thermique d'un mélange de silice, silicium et d'oxydes (CaO , MgO , CeO_2 , Y_2O_3) sous azote et oxygène puis d'un mélange silice et silicium sous azote pour des températures comprises entre 1350 et 1450°C [Washburn, 67b]. La poudre quasi pure en $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (>95%) ainsi synthétisée est ensuite pressée à chaud (1700°C, 40MPa) pour obtenir un matériau dense (96% de la densité théorique).

La réaction entre la silice, le silicium et l'azote conduisant à l'oxynitrure de silicium est exothermique. Cette exothermie peut être contrôlée en effectuant la réaction sous azote dilué dans de l'argon ou de l'hélium [Washburn, 72]. L'azote a ainsi pour rôle d'entretenir la réaction et l'argon ou l'hélium à la contenir. Avec cette technique, les temps d'élaboration sont plus long et le taux de conversion en $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ s'approche des 75%.

Le Tableau I. 5 reprend les différentes manières d'élaborer l'oxynitrure de silicium par des procédés de frittage (frittage naturel réactif ou non, frittage sous pression gazeuse GPS ou frittage isostatique à chaud HIP).

Dans ces procédés, des ajouts de frittage, généralement des oxydes, sont nécessaires puisque la densification progresse grâce à la dissolution de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ et de sa précipitation sous la forme $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dans le liquide formé par la silice et les oxydes de frittage (formation d'un eutectique). La densification est complétée par la croissance de cristaux de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ résultant de la réaction entre $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et SiO_2 .

Des taux de densification élevés sont atteints, mais les températures ainsi que les pressions d'élaboration le sont également et souvent non compatibles avec un renfort fibreux, y compris de dernière génération.

De plus, la nécessité d'introduire dans les mélanges réactifs des aides au frittage dégrade le comportement en oxydation et au fluage à haute température du matériau par rapport à $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pur.

Le frittage HIP a pour principal inconvénient l'impossibilité d'élaborer des pièces possédant des formes complexes. Le frittage naturel (sans contrainte mécanique) ou le frittage GPS permettent de s'affranchir de la complexité des pièces. Tout comme la densification par HIP et pour les mêmes raisons, des ajouts de frittage sont nécessaires pour la synthèse de l'oxynitrure de silicium.

Des études concernant l'influence de la pression d'azote sur la synthèse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par frittage GPS à partir d'un mélange équimolaire $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ avec 5% massique d' Al_2O_3 ont permis de montrer que : plus la pression totale est élevée, meilleure est la densification [Mitomo, 89]. En effet, la pression limite la décomposition du matériau et ainsi, pour une température de 1800°C, la densification est de l'ordre de 85% de la densité théorique sous un bar d'azote et augmente jusqu'à 93% sous dix bars.

Procédé d'élaboration	Matériaux de départ	Aide au frittage	Condition d'élaboration	Densification	Référence
Frittage naturel réactif	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$	3% mol Al_2O_3	1h 1700°C	75%	[Huang, 84]
		3% m MgO	1650°C	98%	[Barta, 85]
		5% m Al_2O_3	1800°C	92%	[Mitomo, 89]
		Al_2O_3 Y_2O_3 MgO	8h 1500°C-1800°C	40-80%	[Bergman, 90]
Frittage naturel	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	6% m Al_2O_3 10% m Y_2O_3	1600-1700°C	96%	[O'Meara, 90]
Frittage GPS	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$	5% m Al_2O_3	0,5-2h 1800-1850°C 0,1-1MPa N_2	82-93%	[Mitomo, 89]
		0,05-15% mol CeO_2	2h 1800°C 0,1-10MPa N_2	-	[Kanzaki, 90]
Frittage HIP	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	-	13min 1700°C 40MPa	96%	[Washburn, 67]
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$	Al_2O_3	1700-1750°C	97%	[Kanzaki, 90]
		3% mol CeO_2	2h 1750°C 30MPa	99%	[Ohashi, 91]
	Si_3N_4	Cordierite $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5 - 8h 1750°C 20MPa	95%	[Emoto, 98]
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$	1% m Al_2O_3 6% m Y_2O_3	1h30 1900°C 30MPa	-	[Park, 02]
		0,5-5% mol LiO_2	1h 1400-1550°C 30MPa	90-98%	[Tong, 07]
		2% mol Li_2CO_3	1h 1550°C 30MPa	-	[Tong, 08]
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$	Al_2O_3 Y_2O_3	2h 1600-1700°C 200MPa	98%	[Olsson, 95]

Tableau I. 5 : Conditions d'élaboration de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par frittage

Depuis peu, il est possible de synthétiser $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par procédé PIP à partir d'une résine précéramique. En effet, très peu de recherches ont été effectuées concernant le développement d'un polymère précurseur de phases Si-O-N, contrairement aux précurseurs Si-C, Si-C-N ou Si-B-C-N.

La pyrolyse sous azote d'un nouveau type de précurseur, le polysiloxycarbodiimide $[\text{SiOSi}(\text{NCN})_3]_n$, aboutit à la synthèse d'un composite $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{Si}_3\text{N}_4$ dont les proportions et la cristallinité évoluent avec la température. Ainsi, à 1000°C , la céramique est composée d'une seule phase amorphe de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, à 1400°C de deux phases cristallines $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et Si_3N_4 à proportion égale et à 1500°C , majoritairement de Si_3N_4 [Cheng, 13].

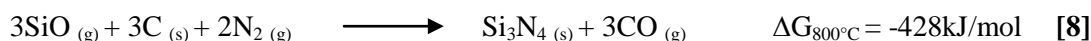
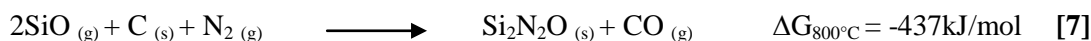
Le perhydropolysiloxazane est un précurseur Si-O-N synthétisé à partir d'une hydrolyse partielle de H_2SiCl_2 suivie d'une réaction d'ammonolyse par NH_3 . L'oxynitride de silicium produit à partir de ce précurseur à 1400°C sous azote comporte du silicium libre [Zhang, 12].

Toutefois, le polysiloxycarbodiimide et le perhydropolysiloxazane, tout comme le disiloxane, ne sont pas disponibles commercialement mais synthétisés par les auteurs de l'étude.

Des nano-fibres d'oxynitride de silicium sont synthétisées à partir d'un précurseur commercialement disponible, le polyméthylphenylsilésquioxane, auquel est ajouté un catalyseur à base de cobalt. Les nano-fibres se forment par l'intermédiaire des mécanismes d'interaction vapeur-liquide-solide (VLS), impliquant des réactions avec les molécules gazeuses SiO et CO , issues de la décomposition du polymère [Guo, 14].

La pyrolyse sous azote d'une résine polysiloxane (Si-O-C) en présence d'un catalyseur actif de type MeSi_2 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \dots$) permet d'abaisser la température de nitruration du résidu céramique de 1200°C à des températures inférieures à 1000°C . Des calculs thermochimiques relatifs à la composition des phases en équilibre pour un polysiloxane chargé par un disiliciure de métal indiquent que $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et Si_3N_4 sont les principaux composés résultant de cette nitruration [Greil, 12a].

Au cours de la céramisation d'une résine organosiliciée, un fort retrait volumique créant des fissures est observé. Ainsi, les réactions de carboréduction (réactions 7 et 8) peuvent conduire à la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et Si_3N_4 , diminuant par la même occasion, d'une part, le taux de carbone libre dans le matériau et, d'autre part, le taux de porosité par augmentation volumique de la charge métallique lors de la nitruration (Figure I. 28) [Greil, 12b].



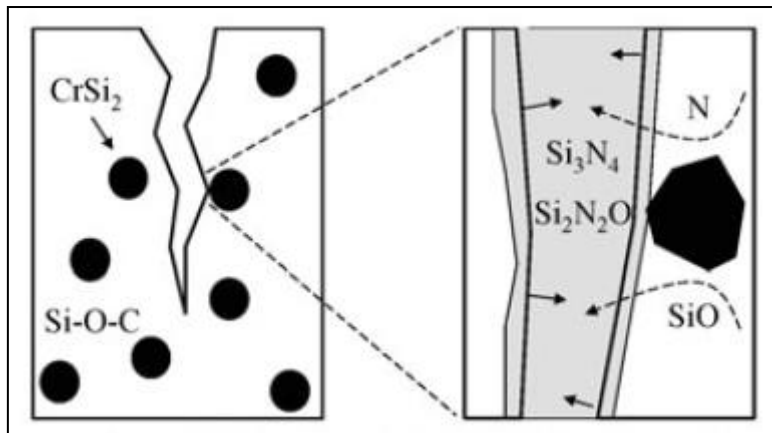


Figure I. 28 : Schéma d'un remplissage de fissure par nitruration catalysée d'une céramique Si-O-C

Dans la pratique, la synthèse et la densification de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ restent difficiles, limitant son potentiel et par conséquent, son utilisation.

Ces difficultés sont essentiellement dues à des températures ainsi que des temps d'élaboration élevés ou encore à la présence dans le matériau d'espèces ou d'éléments résiduels tels que la silice ou le silicium ou de phases secondaires ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ou $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$).

La littérature fait aussi mention de la difficulté d'élaborer l'oxynitride de silicium stœchiométrique. En effet, à cause d'un large éventail de composition, il est plus commun de trouver des études sur la synthèse et la caractérisation d'oxynitride de silicium de la forme $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}$ [Gusev, 99] [Hess, 99].

I.2.5/ Synthèse par réaction de type SHS

I.2.5.1/ Procédé SHS

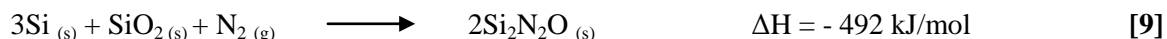
Le procédé SHS (Self propagating High temperature Synthesis), ou synthèse par combustion, fut employé avec succès dans la synthèse de nombreux matériaux à la fin des années 60. Il s'agit d'un procédé d'élaboration mettant en jeu une réaction chimique suffisamment exothermique lui permettant de s'auto-entretenir et de se propager sous la forme d'une onde de combustion. Il s'agit alors d'une source potentielle de développement de matériaux avancés de grande pureté, pour un coût modéré [Vrel, 95].

A titre d'exemple, la réaction SHS la plus connue est la réaction thermitique ou aluminothermique dans laquelle un oxyde de fer est réduit par de l'aluminium (élément très réducteur) pour former de l'oxyde d'aluminium et du fer. La réduction de l'oxyde est extrêmement vive et exothermique, portant la température à plus de 2000°C.

En contraste avec les autres procédés nécessitant des temps d'élaboration relativement long et des investissements élevés, le procédé SHS permet de synthétiser des matériaux incluant des alliages, des intermétalliques ou des céramiques (borures, carbures, nitrures ou encore oxydes) en très peu de temps, constituant une voie particulièrement intéressante pour les industriels [Liu, 13].

Depuis une dizaine d'années, des études sont menées pour synthétiser l'oxynitride de silicium le plus pur possible par procédé SHS [Radwan, 03b]. Pour cela, la méthode consiste à nitrurer un mélange de

poudres de silicium et de silice dans les bonnes proportions stœchiométriques. La réaction se déroulant est alors fortement exothermique [Pradeille, 06] :



La Figure I. 29 montre un profil thermique ou thermogramme caractéristique de la formation de l'oxynitride de silicium par réaction SHS. Cette dernière a lieu dans un mélange de poudres silicium-silice compacté par une presse isostatique à froid [Radwan, 03b]. Elle est très rapide puisque complète en deux minutes et la température maximale s'approche de 1500°C.

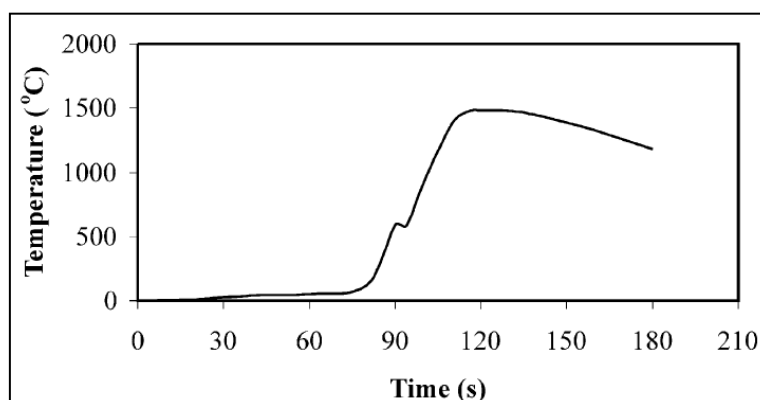


Figure I. 29 : Profil thermique caractéristique de la synthèse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par SHS

La synthèse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par réaction de type SHS se fait sous pression d'azote. Cette pression gazeuse permet d'assister la densification du matériau à la manière d'une pression mécanique et d'augmenter l'activité du gaz. Des pressions très élevées de l'ordre de 100MPa peuvent être utilisées, engendrant des difficultés techniques pour la conception des enceintes, ce qui peut freiner l'industrialisation du procédé [Liu, 13].

Pradeille *et al* ont étudié l'influence de la pression d'azote de 2 à 50MPa sur le rendement de formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ à partir d'un mélange Si-SiO₂ [Pradeille, 06]. Les valeurs des rendements de conversion en fonction de la pression d'azote sont reportées dans le Tableau I. 6.

Pression (MPa)	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (%m)	Si (%m)	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (%m)	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (%m)
2	97	3	-	-
6	92	4	4	-
20	63	19	18	-
50	18	24	58	-

Tableau I. 6 : Composition des matériaux élaborés par SHS en fonction de la pression d'azote

Il apparaît très clairement que plus la pression gazeuse est élevée, plus la proportion d'oxynitride de silicium diminue et plus la proportion des phases secondaires augmente (silicium n'ayant pas réagi et $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$). En effet, la conductivité thermique du gaz sous pression étouffe la réaction SHS et des difficultés apparaissent pour amorcer cette dernière [Bockowski, 97] [Marin-Ayral, 00].

Quelques paramètres et caractéristiques d'élaboration des procédés HIP et SHS sont comparés dans le Tableau I. 7.

Ce dernier met en évidence les avantages de la synthèse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par réaction SHS, à savoir principalement une température d'élaboration et un temps de réaction plus faibles que par HIP [Ohashi, 91] [Tong, 07] [Radwan, 03b] [Pradeille, 06] [Li, 12].

	HIP	SHS
Temp. élaboration	1750-1900°C	1450-1500°C
Pression (bar)	300	1 - 30
Densité	2,84	2,22 – 2,84
K_{ic} (MPa.m^{1/2})	3,1	2,3 – 3,3
E (GPa)	289	230
σ (MPa)	490	200 – 363
% $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	98	97
Temps de réaction	1-2h	Quelques minutes

Tableau I. 7 : Comparaison des caractéristiques de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ élaboré par HIP et SHS

I.2.5.2/ Mécanisme de formation

La formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par procédé SHS est régie par des mécanismes complexes de réactions solide-gaz, solide-solide, solide-liquide et liquide-gaz. La littérature mentionne de manière unanime que la réaction SHS démarre lors de la fusion du silicium, c'est-à-dire aux alentours de 1416°C.

La synthèse de l'oxynitride de silicium est expliquée selon deux mécanismes distincts d'accès au silicium par l'azote [Radwan, 03b] [Pradeille, 06] [Li, 12].

Le premier cas implique un accès difficile au silicium. Le silicium fondu dissout la silice environnante formant ainsi un liquide enrichi en oxygène. Une fois la composition stœchiométrique atteinte, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ se forme après incorporation de l'azote dans ce liquide enrichi en oxygène [Pradeille, 08].

Le deuxième cas est le plus couramment rencontré dans la littérature et correspond à un accès relativement aisé de l'azote au silicium. La nitruration du silicium liquide entraîne l'activation d'une seconde réaction avec la silice formant $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [Radwan, 03b] [Li, 12] [Wu, 13].

Dans la plupart des études, il subsiste tout de même des phases minoritaires de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dans le matériau. La présence de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ peut aisément se comprendre par la nitruration du silicium en phase solide ou par réaction de l'azote avec le monoxyde de silicium. Un excès de silicium dans le mélange Si-SiO₂ permet d'expliquer la présence de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ résiduel (nitruration en phase liquide de Si).

Dans ce dernier cas, suivant les proportions de SiO₂ et Si dans le mélange de départ, du silicium et de la silice résiduels peuvent être également détectés [Miyazaki, 13].

I.2.5.3/ Thermodynamique de la réaction

La synthèse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par réaction SHS peut être interprétée comme la succession de deux réactions chimiques exothermiques [Li, 12].

La réaction initiale est la nitruration sous pression du silicium liquide pour former $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$:



La réaction 10 est très exothermique, provoquant ainsi une forte élévation de la température locale et mène alors à la formation de l'oxynitride de silicium par l'activation d'une seconde réaction entre $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et SiO_2 :



Les calculs thermodynamiques des valeurs d'enthalpie et d'énergie de Gibbs aux températures des différentes réactions viennent confirmer cette interprétation (Figure I. 30) [Radwan, 03a]. En effet, lorsque la réaction 10 démarre, la nitruration du silicium est la plus favorable thermodynamiquement ($\Delta G_{10} < \Delta G_{11}$), mais lorsque la température dépasse 2000K, c'est la réaction entre Si_3N_4 et SiO_2 qui devient prépondérante ($\Delta G_{11} < \Delta G_{10}$).

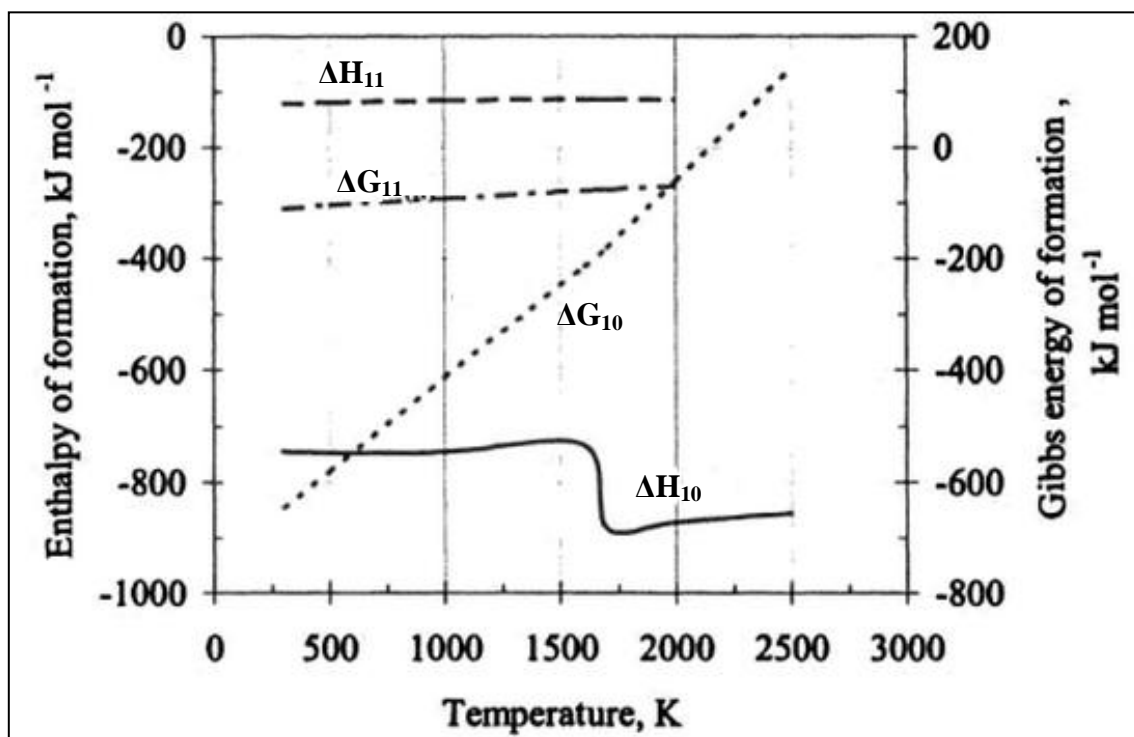


Figure I. 30 : Enthalpie et Energie de Gibbs des réactions 10 et 11

I.2.6/ Résistance à l'oxydation et à la corrosion

Des études concernant l'oxydation du nitrure de silicium ont montré qu'il existe une forte corrélation entre les performances de cette céramique et la présence de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ à sa surface [Melendez-Martinez, 04]. En effet, dans le cas où une fine couche d'oxynitrure de silicium est présente à la surface du nitrure de silicium, la constante d'oxydation de ce dernier est quinze fois plus faible que celle du carbure de silicium, dans des conditions normales d'oxydation soit 1350°C sous air sec. Sachant que l'oxydation passive du carbure de silicium est régie par la diffusion de l'oxygène dans une couche protectrice et naissante de silice à sa surface, ce résultat montre que la diffusion de l'oxygène se fait plus lentement au sein de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

En effet, les ions azote sont triplement coordonnés dans un réseau tétraédrique [SiN_3O] dense dans l'oxynitrure de silicium (cf. Figure I. 23) tandis que les ions oxygènes sont doublement coordonnés dans la silice. De plus, la force des liaisons Si-N dans $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ augmente significativement l'énergie d'activation pour la diffusion des gaz dans le réseau (293kJ pour la liaison Si-N contre 209kJ pour la liaison Si-O) dont la grande partie provient de l'énergie nécessaire pour déformer la structure et ainsi permettre la migration des molécules gazeuses d'un interstice à l'autre [Anderson, 54].

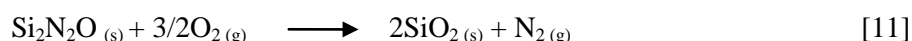
Le Tableau I. 8 ci-dessous présente les valeurs des coefficients de diffusion de la molécule de dioxygène au sein de la silice et de l'oxynitrure de silicium à différentes températures [Tressler, 90]. La diffusion de l'oxygène est de un à trois ordres de grandeur plus faible dans $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ que celle dans SiO_2 entre 1200 et 1400°C .

Température ($^\circ\text{C}$)	Coefficient de diffusion (cm^2/s)	
	SiO_2	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$
1200	$2,8.10^{-8}$	$2,4.10^{-11}$
1300	$5,00.10^{-8}$	$9,3.10^{-11}$
1400	$8,4.10^{-8}$	$1,1.10^{-9}$

Tableau I. 8 : Coefficients de diffusion d' O_2 au sein de SiO_2 et $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ à différentes températures

L'oxynitrure de silicium pur possède une excellente résistance à l'oxydation, d'une part, grâce à la formation d'une couche amorphe protectrice de silice durant les premiers stades de l'oxydation [O'Meara, 91] [Manassis, 96] et, d'autre part, au moyen d'un réseau plus resserré que SiO_2 la diffusion de l'oxygène y est beaucoup plus lente (barrière de diffusion) [Ogbuji, 92] [Chollon, 00].

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ s'oxyde pour former de la silice et de l'azote selon l'équation de bilan suivante :



La Figure I. 31 représente l'évolution au cours du temps de l'épaisseur de cette couche de silice protectrice sous 1Atm d' O_2 de 1000 à 1300°C . La cinétique d'oxydation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ suit une loi parabolique indiquant que l'oxydation est contrôlée par des mécanismes de diffusion.

La loi et le diagramme d'Arrhenius permettent d'évaluer l'énergie d'activation pour l'oxydation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ aux températures comprises entre 1000 et 1300°C à 220kJ/mol [Manassis, 98].

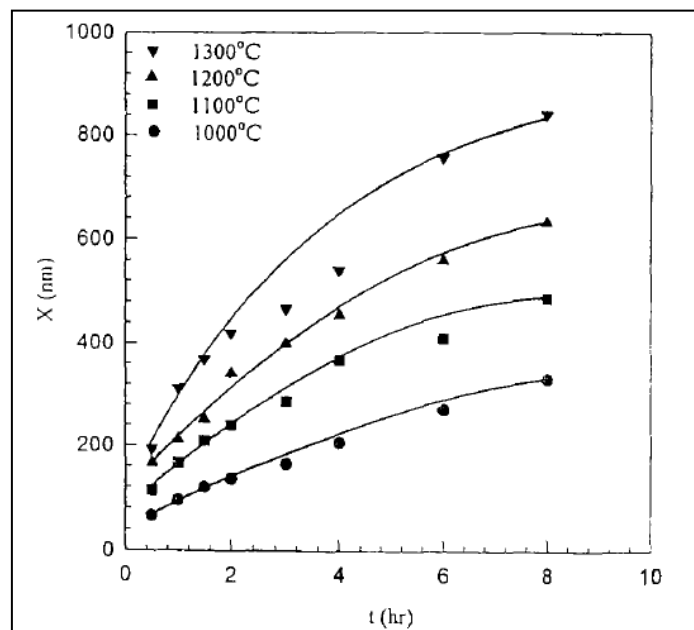


Figure I. 31 : Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps pendant l'oxydation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sous 1Atm d' O_2 [Manassis, 98]

Le Tableau I. 9 ci-dessous reporte les valeurs de prise de masse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ densifié dues à l'oxydation sous air sec à 1100°C 1200, 1400 et 1500°C [Washburn, 88] [Radwan, 03b].

Conditions de test	Prise de masse (mg/cm^2)
1100°C, 24h	0,8
1100°C, 100h	1,2
1200°C, 10h	0,4
1400°C, 10h	0,6
1500°C, 10h	1,0

Tableau I. 9 : Prise de masse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ dense pendant l'oxydation sous air sec

La constante d'oxydation k_p dépend linéairement de la pression partielle d'oxygène (Figure I. 32) mais elle est indépendante de la pression partielle en azote dans le milieu oxydant. Ainsi le comportement à l'oxydation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est régi par le mécanisme de diffusion de la molécule O_2 au travers de la couche de SiO_2 et non de la diffusion vers l'extérieur de N_2 provenant de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

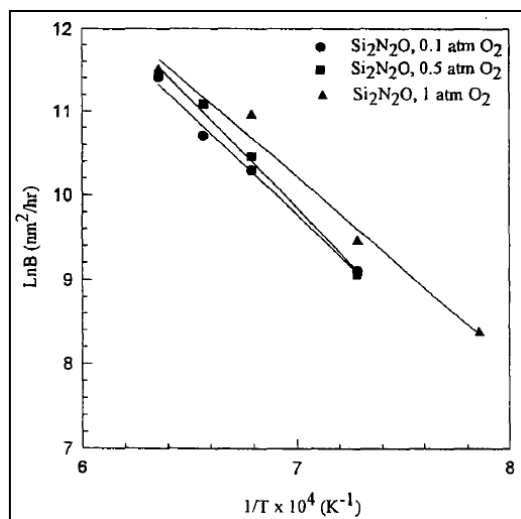


Figure I. 32 : Diagramme d'Arrhenius entre la constante d'oxydation et la température (1000 à 1300°C) pour l'oxydation de Si_2N_2O à différents valeurs de pression partielle d' O_2 [Manassis, 98]

Cependant, la couche protectrice de SiO_2 amorphe commence à cristalliser sous la forme de cristobalite (forme stable de la silice à haute température) à partir de 1350°C. Il en résulte un comportement en oxydation de Si_2N_2O suivant une loi non parabolique entre 1350°C et 1500°C (Figure I. 33). En effet, dans cette gamme de température, la nucléation et la croissance de la cristobalite débute dans la couche amorphe [Persson, 92].

En revanche, l'oxydation de l'oxynitride de silicium suit à nouveau une loi parabolique au dessus de 1500°C, correspondant cette fois-ci, à la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde cristallisé.

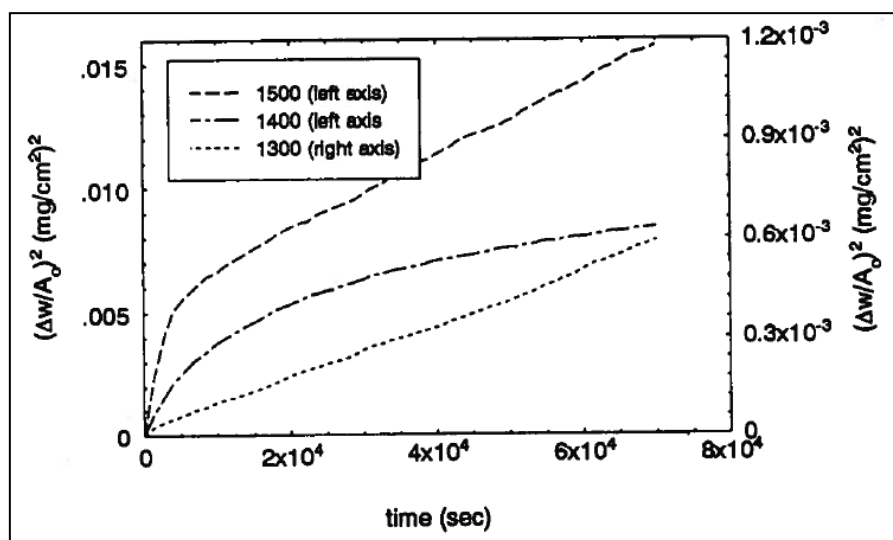


Figure I. 33 : Prise de masse au carré en fonction du temps pour l'oxydation de Si_2N_2O à 1300, 1400 et 1500°C

L'oxynitride de silicium pur étant difficile à élaborer, et donc à caractériser, la littérature se concentre principalement sur les propriétés d'oxydation de matériaux synthétisés avec des ajouts de frittage. Au cours du procédé d'élaboration, ces derniers vont former une phase vitreuse aux joints de grain et abaisser la résistance à l'oxydation du matériau.

Si₂N₂O consolidé par frittage naturel avec Al₂O₃ et Y₂O₃ en tant qu'aides au frittage présente une très bonne résistance à l'oxydation pour des températures allant jusqu'à 1350°C. Des couches protectrices minces d'oxyde sont formées. Lors de l'oxydation de 1200 à 1350°C, la phase vitreuse intergranulaire cristallise de manière importante en formant une phase Y₂Si₂O₇. Pour des températures supérieures à 1400°C, une oxydation catastrophique est observée, accélérée par un décalage de composition du matériau vers un eutectique Y-Si-Al-O-N [O'Meara, 91] [Cao, 85].

La nature et l'état cristallin de la phase aux joints de grains jouent donc un rôle important dans la tenue à l'oxydation du matériau.

Si₂N₂O densifié par HIP avec MgO montre une faible prise de masse, de l'ordre de 0,1mg/cm², au cours de son oxydation à 1400°C pendant 24h sous flux d'air [Billy, 81]. Huang et al ont montré que Si₂N₂O densifié à nouveau par HIP, mais avec Al₂O₃ possède une meilleure résistance à l'oxydation comparé aux SiAlON ou à Si₃N₄ [Huang, 84].

Ohashi et al ont comparé la résistance à l'oxydation de 1300 à 1500°C sous air sec de Si₂N₂O élaboré par HIP à l'aide de CeO₂, avec une phase cristalline aux joints de grains pour l'un et amorphe pour l'autre [Ohashi, 91]. Le second matériau montre une tenue à l'oxydation supérieure au premier, grâce notamment à une diffusion plus lente des ions Ce³⁺ au sein d'une phase amorphe aux joints de grains (énergie d'activation d'environ 140kJ/mol), retardant la décomposition d'une phase Si-Ce-O-N.

Des tests de résistance à la corrosion ont également pu montrer que l'oxynitride de silicium était chimiquement inerte à l'acide sulfurique (1mol/L), à l'hydroxyde de sodium (2mol/L) et au chlorure de sodium (2mol/L) pour une exposition d'une durée de deux cents heures à température ambiante [Radwan, 03b]. Néanmoins, dès que la température dépasse les 1000°C, la résistance à la corrosion est considérablement affectée par la présence de NaCl. Bien que NaCl ne soit pas suffisamment basique pour dissoudre la couche de silice protectrice, il subsiste en température une phase NaO qui, par réaction, modifie le réseau de SiO₂ et augmente significativement la diffusion de l'oxygène dans le matériau [Heim, 97].

I.2.7/ Propriétés mécaniques

Le Tableau I. 10 résume les propriétés mécaniques de Si₂N₂O suivant des procédés d'élaboration de compression à chaud.

Contrairement au procédé d'élaboration par réaction de type SHS, les densifications sous pression (SPS, HIP, HP ...) nécessitent l'utilisation d'aides au frittage. Au cours du procédé, ces derniers migrent aux joints de grain pour former une phase intergranulaire vitreuse [Ohashi, 88].

La nature de cette phase intergranulaire, de même que les impuretés incluses dans les poudres commerciales de départ, ont pour effet de dégrader les performances mécaniques de la céramique.

À cause d'un abaissement de la température de ramollissement de la phase intergranulaire, les halogènes tels que Cl ou F, impuretés typiques contenues dans les poudres brutes de nitrure de silicium, altèrent les propriétés à haute température du matériau, [Ohashi, 97]. De plus, l'écart de

composition chimique entre la céramique et sa phase intergranulaire génère des contraintes thermiques à cause de coefficients de dilation différents.

Conditions d'élaboration	Résistance à la flexion (MPa)	Module de Young (GPa)	Dureté Vickers (GPa)	Ténacité ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	Coefficient de dilation thermique (10^{-6}K)	Référence
HIP 1560°C 30MPa	-	221	-	-	-	[Boch, 79]
HP 1750°C 1h 30MPa	700	235	-	2,4	3,3	[Ohashi, 91]
HIP 1700°C 2h 200MPa	300	-	18,5	3,9	-	[Larker, 92]
HIP 1950°C 2h 200MPa	500	288	19	3	3,6	
SPS 1600°C 2min 30MPa	363	-	18,7	3,3	-	[Radwan, 03b]
HIP 1500°C 30MPa	513	289	17	3,3	3,3	[Tong, 07]

Tableau I. 10 : Propriétés mécaniques de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ élaboré par différents procédés de compression à chaud

Li et al ont étudié la résistance à la flexion et la ténacité de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, élaboré par nitruration d'un mélange Si-SiO₂, en fonction de la température de frittage [Li, 12]. La meilleure résistance à la flexion est obtenue pour une température de frittage de 1600°C (230MPa). Une ténacité de l'ordre de $2,3\text{MPa.m}^{1/2}$ est obtenue à 1550°C (Figure I. 34).

Le taux de porosité et donc la microstructure explique ces résultats. En effet, en dessous de la température de fusion du silicium, l'oxynitrure de silicium formé est peu dense (porosité ouverte de 48%). Au dessus de 1420°C, la céramique se densifie peu à peu avec l'augmentation de la température, la taille des défauts diminue, augmentant ainsi les performances mécaniques du matériau. Néanmoins au-delà d'une certaine température, la céramique se dégrade et ses propriétés mécaniques également.

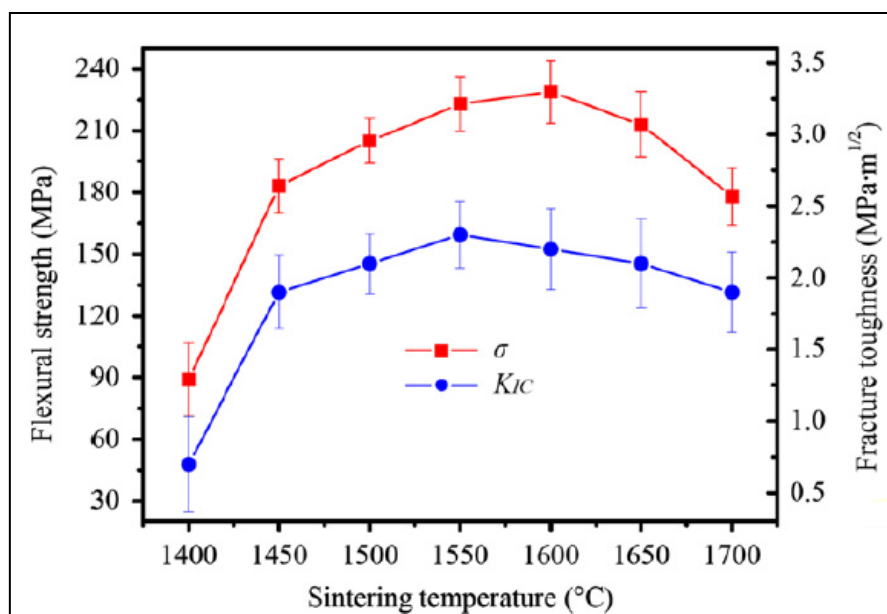


Figure I. 34 : Résistance à la flexion et ténacité de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ en fonction de la température de frittage [Li, 12]

I.3/ Conclusions

À la différence d'une céramique monolithique, un composite à matrice céramique possède un comportement mécanique non fragile et endommageable. Ces propriétés exceptionnelles lui sont conférées grâce à l'association d'un renfort fibreux et d'une matrice, séparés par une interphase. Le rôle de cette dernière est d'assurer le transfert de charge lors de sollicitations mécaniques et de permettre la déviation des fissures.

Les CMC présentent une faible densité, des propriétés mécaniques et des tenues à l'oxydation intéressantes sur une large gamme de température. Cette thermostabilité permet en outre de s'affranchir des dispositifs de refroidissement actuellement employés sur certaines pièces chaudes dans les turboréacteurs.

Ces caractéristiques remarquables en font des matériaux de choix pour remplacer les superalliages base nickel qui équipent aujourd'hui les moteurs aéronautiques, possédant une densité élevée et une température d'utilisation limitée à 1100°C.

Les CMC sont jusqu'à présent employés dans le domaine du spatial et du militaire. Les temps d'utilisation sont généralement de l'ordre de quelques minutes, et seulement quelques pièces sont produites par an. La priorité est donc principalement orientée vers la performance des matériaux et non sur les coûts et temps d'élaboration (environ trois semaines pour un CMC fabriqué par CVI).

Le marché de l'aéronautique civil répond à des besoins opposés à ceux du spatial ou du militaire. La cadence ainsi que les coûts de production sont des éléments primordiaux pour être compétitif dans ce secteur. L'attente concernant les performances des matériaux est également différente puisque la durée de vie est comprise entre 30 000 et 100 000 heures.

Une alternative à la CVI, telle que l'imprégnation par du silicium liquide (MI-RMI), est d'ores et déjà à l'étude chez les industriels. Cependant, les matériaux élaborés par ce procédé contiennent un taux de silicium résiduel non négligeable, limitant leur température d'utilisation à 1300°C, en raison de la faible résistance au fluage de la matrice.

Les travaux de cette thèse s'articulent autour de la mise au point d'une nouvelle matrice pour un matériau CMC, thermostable à des températures supérieures à 1450°C, associée à un procédé d'élaboration encore jamais utilisé dans ce domaine.

L'oxynitrure de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) présente des propriétés intrinsèques remarquables telles qu'une excellente résistance à l'oxydation, supérieure à celle du carbure de silicium, une faible densité, une bonne thermostabilité et des propriétés mécaniques intéressantes. Ces caractéristiques en font une céramique thermostructurale prometteuse.

En effet, si les premiers composites étaient destinés à des usages en milieu "ultra propre" (satellites) ou pour des durées de vie très courtes (fusées, missiles) où le dimensionnement tient compte de la vitesse de dégradation, de nouvelles applications (turbines aéronautiques militaires ou civiles) imposent de satisfaire à des conditions plus sévères (séquences corrosives lors des cycles de montée/descente en puissance des turbines, milieu marin agressif pour les appareils militaires embarqués sur porte-avions)

et à des durées de vie beaucoup plus longues de plusieurs centaines d'heures à plusieurs dizaines de milliers d'heures.

La synthèse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par frittage sous pression (HIP, HP) conduit à une céramique monolithique dense. Néanmoins, les températures et les durées mises en jeu pendant l'élaboration ne sont pas compatibles avec un renfort fibreux. De plus, il est nécessaire d'ajouter des aides au frittage, généralement des oxydes, pour obtenir une bonne densification. Ces aides au frittage vont migrer aux joints de grains pour former une phase intergranulaire vitreuse ou cristallisée, selon les conditions d'élaboration, de composition chimique différente de celle des grains. La conséquence est un abaissement des propriétés mécaniques et de la résistance à l'oxydation du matériau.

C'est pourquoi, il est essentiel d'élaborer une matrice $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sans aide au frittage afin de garantir des performances élevées.

Le procédé SHS (Self propagating High temperature Synthesis) permet de synthétiser, entre autres, des céramiques d'une grande pureté avec des temps d'élaboration courts. Il s'agit d'un procédé simple et peu coûteux. Les facteurs influençant le rendement du procédé sont généralement la taille des particules réactives et la densité du cru de poudres. Dans le cas d'une réaction avec un gaz, l'accès aux grains est déterminant.

En nitrurant sous pression un mélange de silice et de silicium dans les bonnes proportions, une réaction chimique exothermique de type SHS mène à la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Cette réaction s'initie à la température de fusion du silicium, soit 1416°C .

Malgré l'exothermie de la réaction, la température d'élaboration est compatible avec la thermostabilité des fibres en carbure de silicium de dernière génération et de surcroît, la réaction peut être effectuée au sein d'une préforme.

L'oxynitrure de silicium ainsi élaboré ne nécessite aucun ajout de frittage.

D'un point de vue industriel, le procédé SHS est intéressant puisque les matériaux peuvent être synthétisés et mis en forme en une seule étape. En effet, les réactions se produisent dans des temps courts et conduisent à des matériaux purs.

Chapitre II : Techniques expérimentales et matériaux d'étude

II.1/ Caractérisation des matériaux	63
II.1.1/ Mesure de la densité et du taux de porosité	63
II.1.2/ Porosimétrie mercure	63
II.1.3/ Microscope Électronique à Balayage (MEB)	64
II.1.4/ Diffraction des rayons X (DRX).....	64
II.1.5/ Granulomètre laser.....	67
II.1.6/ Analyse thermogravimétrique (ATG).....	68
II.1.7/ Caractérisation mécanique	68
II.1.7.1/ Indentation.....	68
II.1.7.2/ Traction	70
II.2/ Matériaux d'étude.....	71
II.2.1/ Préformes fibreuses Hi-Nicalon S	71
II.2.1.1/ Préformes Hi-Nicalon S - 1 μ m SiC	72
II.2.1.2/ Préformes Hi-Nicalon S - 5 μ m SiC	73
II.2.2/ Préparation de la suspension.....	75
II.2.2.1/ Stabilisation.....	75
II.2.2.2/ Broyage des poudres	78
II.2.2.3/ Caractéristiques de la suspension Si/SiO ₂	82
II.2.3/ Imprégnation d'une préforme fibreuse par Aspiration de Poudres Submicroniques (APS)	85
II.3/ Réacteur pour traitement thermique sous pression.....	88
II.3.1/ Description.....	88
II.3.2/ Equipements et instrumentations	90
II.4/ Conclusions	92

II.1/ Caractérisation des matériaux

II.1.1/ Mesure de la densité et du taux de porosité

La densité vraie, la densité apparente, ainsi que le taux de porosité d'un matériau peuvent être évalués de trois manières différentes :

- Par pycnométrie hélium ;
- Par porosimétrie mercure ;
- Par imprégnation ou porosimétrie à l'eau.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les mesures de porosité et de densité des matériaux ont été réalisées selon la dernière méthode. En effet, la taille des échantillons n'est pas compatible avec celle des cuves disponibles pour garantir un résultat fiable par pycnométrie hélium. La porosimétrie mercure étant une méthode destructive, elle est réservée à une analyse approfondie de la distribution de la taille des pores, à des étapes clés du procédé d'élaboration.

La méthode de mesure par imprégnation ou porosimétrie à l'eau permet d'accéder, d'une manière simple, aux valeurs des densités apparente (d_a) et vraie (d_v) et à la porosité ouverte (P_o) du matériau.

Le principe repose sur trois prises de masse :

- M_0 : masse du matériau sec ;
- M_1 : masse du matériau en immersion dans l'eau, après environ 1h30 d'imprégnation sous vide, pour remplir les porosités ;
- M_2 : masse du matériau humide dans l'air. Le film d'eau à la surface de l'échantillon est éliminé, tout en évitant d'aspirer l'eau contenue dans les pores. Pour cette étape, le matériau est essuyé avec un papier humide.

Les différentes valeurs sont calculées selon les formules suivantes :

$$d_a = \frac{M_0}{M_2 - M_1} \qquad d_v = \frac{M_0}{M_0 - M_1} \qquad P_o = \frac{M_2 - M_0}{M_2 - M_1}$$

II.1.2/ Porosimétrie mercure

Les mesures de porosimétrie au mercure ont été réalisées avec un Autopore IV 9500 de chez Micromeritics.

La porosimétrie mercure est fondée sur la loi gouvernant la pénétration capillaire d'un liquide non mouillant, tel que le mercure, au sein des pores.

La pression d'intrusion dépendant du diamètre des pores, il est possible d'identifier la distribution de taille des pores du matériau. Celle-ci est déterminée grâce à l'équation de Washburn, valable pour des pores de forme cylindrique :

$$D = - \left(\frac{1}{P} \right) \cdot 4\gamma \cos\theta \quad [12]$$

Avec :

D le diamètre des pores

P la pression appliquée

γ la tension de surface

θ l'angle de contact

Les corps poreux à étudier sont mis en présence de mercure, qui ne pénètre pas spontanément dans les pores car il ne mouille pas le matériau (angle de contact supérieur à 90°). Plus le diamètre d'entrée des pores est petit, plus la pression appliquée doit être grande afin d'assurer la pénétration du mercure. Le volume de mercure pénétrant dans les pores est mesuré en même temps que la pression appliquée : le couple de valeur « pression-volume » permet donc de caractériser la structure poreuse.

La gamme de pores couverte par l'appareil se situe entre 0,003 et 900 μm . L'exploitation des résultats requiert une certaine prudence car, d'une part, les mesures ne permettent pas d'accéder à la porosité fermée du matériau, et d'autre part, les fortes pressions appliquées peuvent provoquer une rupture des parois des pores fermés, induisant des erreurs d'interprétation.

II.1.3/ Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Les clichés de microscopie électronique illustrant l'étude ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage QUANTA 400 FEG V3 de chez FEI.

Il est équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le premier mode permet l'analyse de la morphologie de surface des échantillons. Le second mode permet d'observer les contrastes de composition chimique, la rétrodiffusion des électrons dépendant du numéro atomique des éléments analysés. Par ailleurs, cet appareil est équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permettant de réaliser des cartographies des éléments, et d'évaluer la composition chimique élémentaire de l'échantillon.

II.1.4/ Diffraction des rayons X (DRX)

Les matériaux ont été analysés avec un diffractomètre D8 advance de chez Bruker, équipé d'une anticathode en cuivre ($\text{Lambda K}_{\alpha 1-2}$). La configuration est en θ/θ , c'est-à-dire que l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougeant symétriquement (géométrie Bragg-Brentano).

L'analyse DRX est réalisée, après découpe du matériau composite, dans l'épaisseur et au centre. Le but est à la fois d'identifier les phases en présence, mais aussi de les quantifier.

Pour cela, deux programmes de DRX sont exécutés sur chaque échantillon :

- un programme destiné à identifier les phases présentes grâce au logiciel EVA, couplé avec la base de données ICCD PDF 4 : balayage 2θ de 12 à 70° avec un pas de $0,01^\circ$ (temps par pas de 0,3 seconde).

- un programme destiné à quantifier les phases matricielles : balayage 2θ de 16 à 32° avec un pas de $0,02^\circ$ (temps par pas de 3 secondes). En effet, seules les phases matricielles sont présentes dans ce domaine angulaire, et non le carbure de silicium composant les fibres et les consolidations du CMC (Figure II. 1 et Figure II. 2).

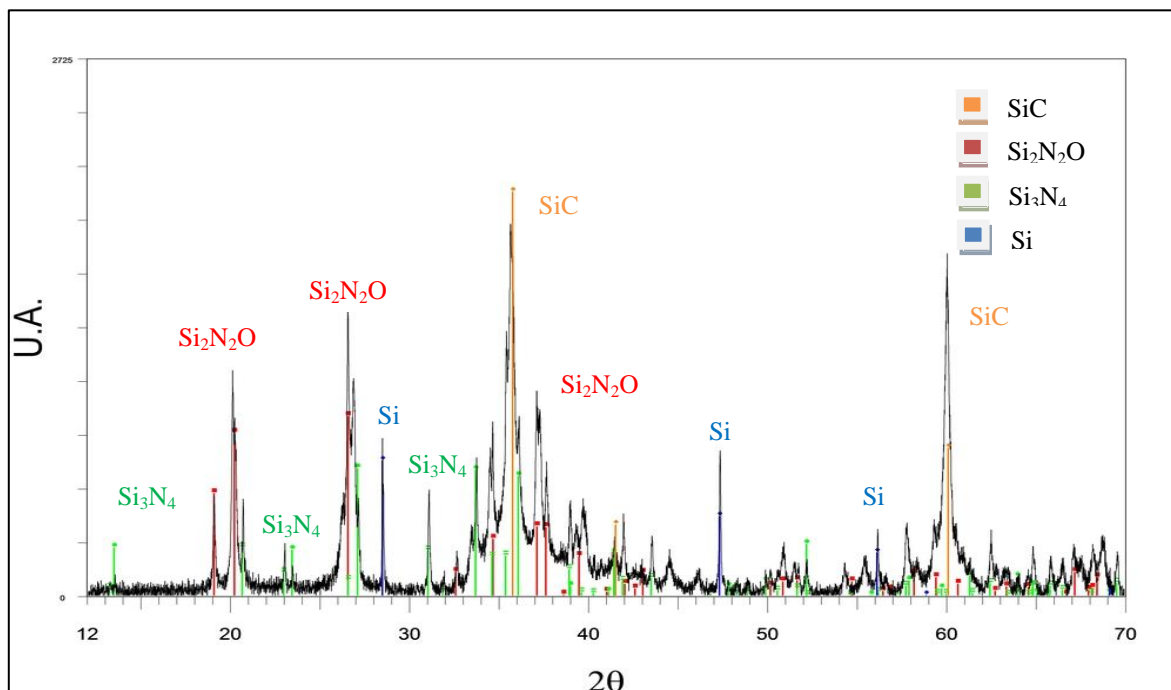


Figure II. 1 : Diagramme DRX d'une préforme fibreuse après traitement thermique

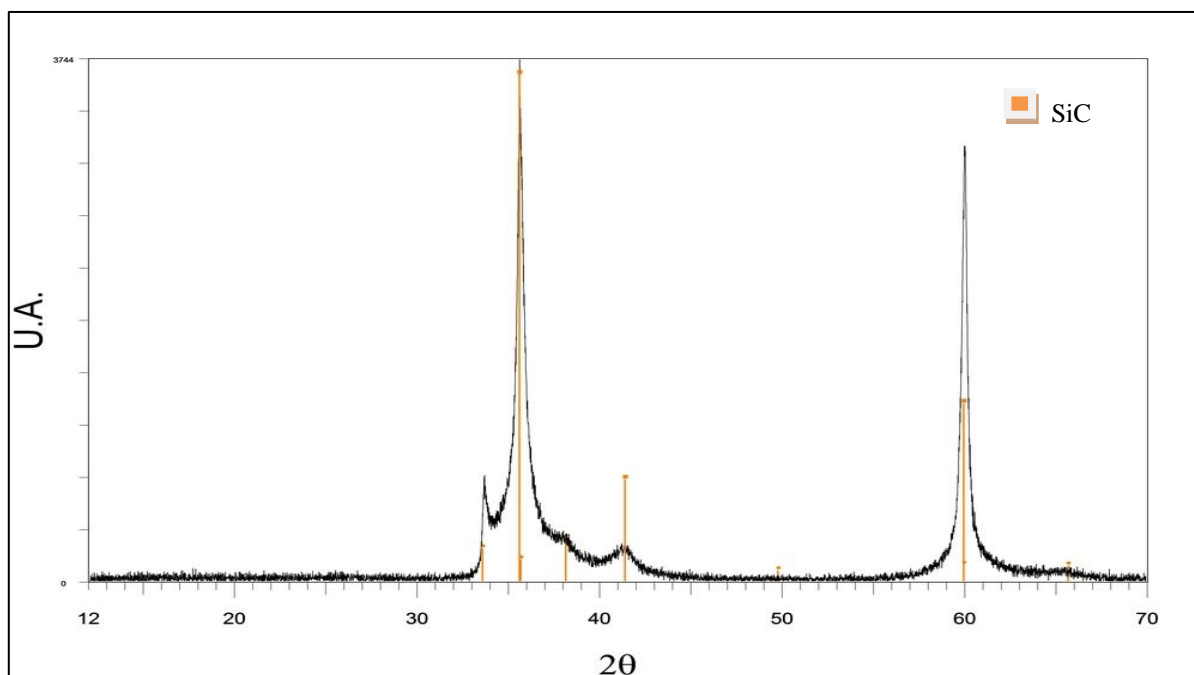


Figure II. 2 : Diagramme DRX d'une préforme fibreuse SiC sans matrice

Le protocole de quantification est le suivant :

- 1/ Identification complète des phases, et de leur structure, dans le logiciel EVA, sur le domaine angulaire correspondant à la matrice.
- 2/ Connaissant les structures des différentes phases, un diagramme de diffraction théorique est simulé à partir du logiciel Crystal Maker. Une série de pics est sélectionnée pour la quantification, puis les intensités intégrées théoriques correspondantes à ces pics sont calculées. La Figure II. 3 est une superposition du diagramme théorique simulé (en couleur) avec un diagramme expérimental (en noir).

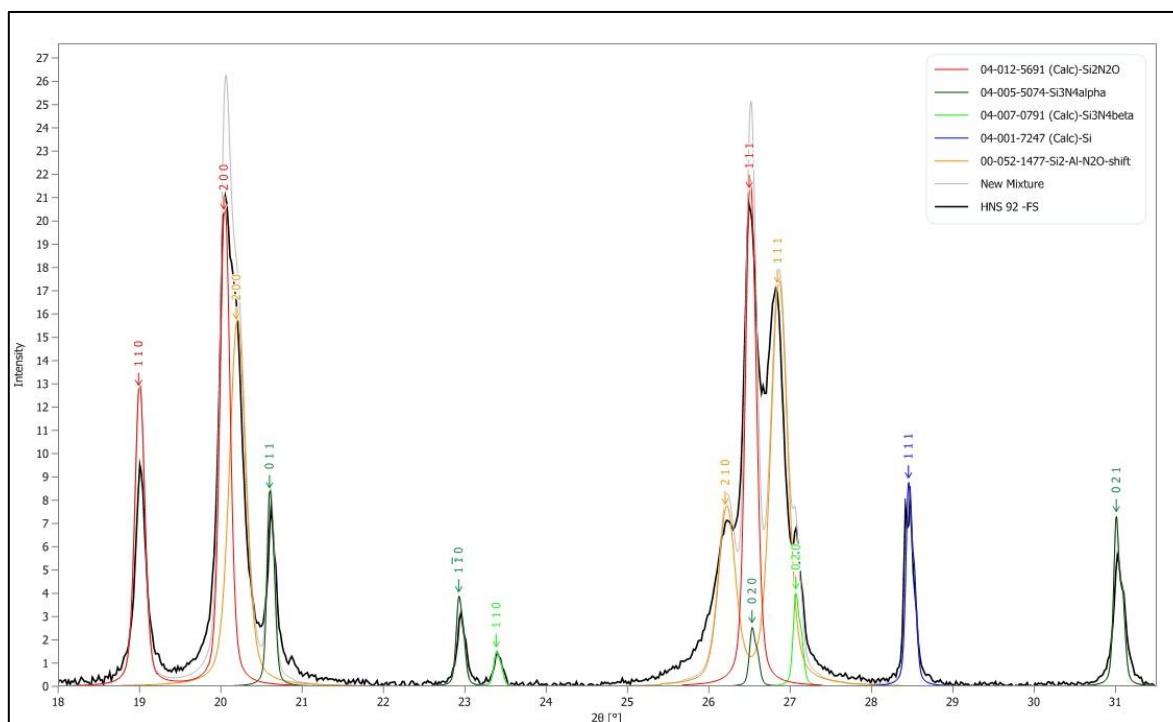


Figure II. 3 : Diagramme de diffraction simulé (en couleur) superposé à un diagramme expérimental (noir)

- 3/ Le diagramme expérimental est importé dans le logiciel Topas, permettant de calculer les intensités intégrées des pics. L'ajustement des pics et le calcul des aires sont réalisés grâce à des fonctions de type Pearson VII.
- 4/ La composition massique des phases est calculée dans un tableur, à partir des intensités intégrées théoriques et expérimentales (méthode dite « sans étalon »).

Les positions et les indices de Miller des pics utilisés pour la quantification des phases matricielles sont reportées dans le Tableau II. 1.

La fiche 00-052-1477, utilisée dans la quantification de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, est en réalité celle de la phase $\text{Si}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,8}^*$. Les deux composés sont isostructuraux, mais les échantillons élaborés ne contiennent pas d'aluminium.

Les explications sont détaillées dans le paragraphe III.1.4 du chapitre III.

Espèce	Position du pic (degré)	Indices de Millers [hkl]
Si₂N₂O (sinoite) (04-012-5691)	19	[110]
	20	[200]
	26,5	[111]
α-Si₃N₄ (04-005-5074)	22,9	[1 $\bar{1}$ 0]
	31	[021]
β-Si₃N₄ (04-007-0791)	23,4	[110]
Si (04-001-7247)	28,5	[111]
Si₂N₂O* (00-052-1477)	20,2	[200]
	26,2	[210]
	26,8	[111]

Tableau II. 1 : Position des pics et indices de Millers pour la quantification des différentes phases matricielles

II.1.5/ Granulomètre laser

L'analyse granulométrique permet de connaître quantitativement la répartition de la taille des particules composant une poudre. La technique de mesure est fondée sur les différentes interactions entre les particules et un rayonnement laser.

Le granulomètre laser utilisé pour contrôler l'avancement du broyage des poudres, est un FRITSCH Analysette 22 nanotec, équipé de plusieurs lasers, lui permettant de couvrir une plage de mesure de 0,01 à 2000 μ m.

Pour l'analyse, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution (eau distillée ou éthanol), puis désagglomérées par ultrasons. Un prélèvement en quantité suffisante, de la suspension très diluée, est introduit dans l'unité de dispersion du granulomètre laser. Une circulation, induite par une pompe, entraîne les poudres dans la cellule optique d'analyse, traversée par les différents lasers. La distribution de la taille des poudres est alors établie par l'interprétation des figures de diffraction.

Deux modes de calculs sont possibles suivant le diamètre des poudres :

- Théorie de Fraunhofer : cette théorie ne concerne que les phénomènes de diffraction. Lorsque la lumière rencontre une particule, il se produit des phénomènes de diffraction et d'interférence. Elle peut être mise à profit pour la détermination des tailles de grain jusque dans la plage submicronique. L'avantage de la théorie de Fraunhofer est qu'elle n'exige aucune connaissance particulière des propriétés optiques des matériaux analysés.

- Théorie de Mie : cette théorie concerne les particules dont le diamètre est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Elle est fondée sur la résolution complète des équations de Maxwell dans le processus de diffraction d'ondes électromagnétiques par des particules sphériques. A la différence de

la théorie de Fraunhofer, les indices de réfraction et d'absorption des poudres, mais aussi du liquide, doivent être connus.

Le logiciel utilisé pour l'analyse est couplé à une base de données indiquant les indices de réfraction de nombreux matériaux.

Le granulomètre laser permet donc d'accéder à la nature de la distribution (mono ou bi-modale, homogène ou hétérogène ...), mais aussi aux diamètres caractéristiques, tels que le d_{10} , d_{50} et d_{90} . Une poudre est généralement caractérisée par son d_{50} , représentant le diamètre médian.

II.1.6/ Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées avec un appareillage TAG24 de la société Setaram. L'appareil est équipé de deux fours symétriques en graphite. Les mêmes systèmes d'attaches et les mêmes creusets sont utilisés dans les deux fours. Le creuset vide sert de référence au creuset contenant l'échantillon. Les deux creusets sont aux deux bras d'une balance à fléau.

Des traitements thermiques sous argon, azote, air reconstitué et oxygène sont possibles, jusqu'à 1300°C, avec des vitesses de montée en température comprises entre 0,1 et 50°C/min.

L'analyse consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement en température, en fonction du temps.

Les variations de masse sont interprétées en termes de phénomènes physico-chimiques que l'on cherche à identifier et caractériser comme, par exemple, la décomposition thermique (perte de masse) ou l'oxydation (gain ou perte de masse selon les cas).

II.1.7/ Caractérisation mécanique

II.1.7.1/ Indentation

Les essais d'indentation ont été réalisés sur un nanoindenteur, modèle NT600 de la société Micro Materials Limited (Figure II. 4). Cet appareil est constitué d'une microsonde mécanique, associée à un microscope optique de façon à localiser précisément la zone d'indentation.

La mesure est réalisée horizontalement. La transmission, les mesures de charges, ainsi que la mesure des déplacements, s'effectuent par l'intermédiaire d'un pendule sur lequel l'indenteur (pointe) est fixé horizontalement.

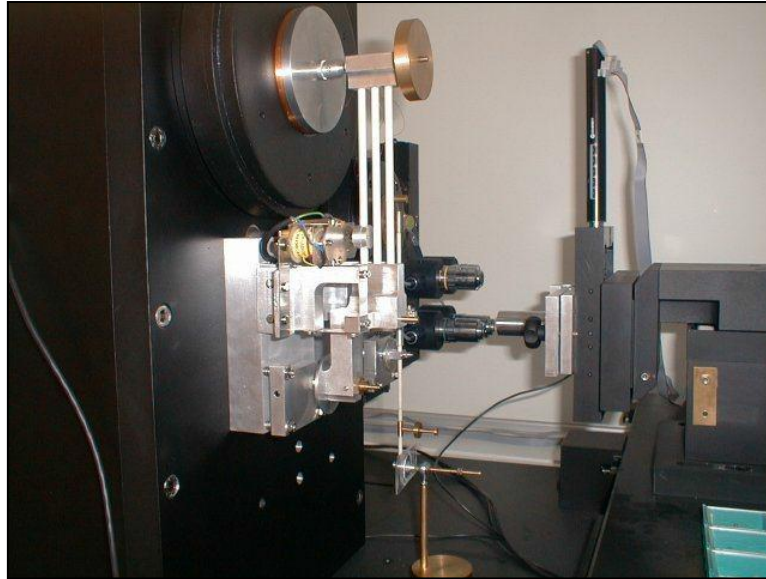


Figure II. 4 : Indenteur NT600

Durant un test d'indentation, le système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur, ayant une forme pyramidale à base triangulaire (Berkovich) (Figure II. 5).

Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge. Les essais ont été effectués avec une vitesse d'indentation de 1mN/s et une force maximale appliquée de 200mN/s. Le module d'Young et la dureté sont évalués à partir des mesures.

Plusieurs essais sont réalisés sur le même matériau mais dans des zones différentes de la matrice afin de prendre en compte l'hétérogénéité éventuelle du matériau.

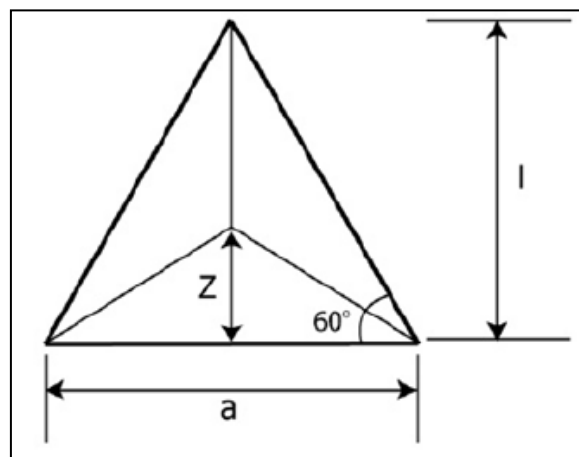


Figure II. 5 : Représentation schématique d'un indenteur Berkovich

II.1.7.2/ Traction

Les essais mécaniques de traction (monotone et cyclée) ont été réalisés sur une machine de traction électromécanique 4505 à mors auto-serrants de chez Instron (Figure II. 6).

Les éprouvettes ont une forme de barreau de dimensions 70 x 15 x 3,3mm. Des talons en aluminium (AUG4) sont collés à la base de ces barreaux, de manière à pouvoir fixer les éprouvettes dans les mors et dégager suffisamment de place pour instrumenter l'essai.

La traction cyclée est réalisée en appliquant des cycles de charge-décharge croissants jusqu'à rupture du matériau, contrairement à la traction monotone, dans laquelle l'éprouvette est soumise à une charge croissante en continu.



Figure II. 6 : Machine de traction Instron 4505

II.2/ Matériaux d'étude

II.2.1/ Préformes fibreuses Hi-Nicalon S

Le procédé de fabrication d'une pièce en matériau composite débute par la confection d'une texture fibreuse obtenue par tissage, tressage ou assemblage sous forme de moquette. Le tissage peut être 2D, 3D ou toute dimension intermédiaire traduisant le niveau de liaison interlock. Un tissage 3D est un mode de tissage par lequel au moins un des fils de chaîne lie des fils de trame sur plusieurs couches de trame. Ce tissage présente l'avantage de renforcer la tenue mécanique d'un matériau composite dans l'épaisseur. Ainsi, ce dernier est moins sensible au délaminage.

Les préformes fibreuses utilisées dans ces travaux de thèse sont des fibres Hi-Nicalon S (fibres de carbure de silicium de troisième génération) tissées « interlock », c'est-à-dire en texture 3D.

Afin d'assurer le transfert de charge entre la matrice et les fibres, mais aussi dans le but de dévier les fissures, une fine couche d'interphase en pyrocarbone est déposée par voie gazeuse (CVI) au sein des préformes, après tissage. Une seconde couche est déposée par voie gazeuse, sous la forme d'un dépôt d'un ou de quelques microns de SiC (Figure II. 7).

Cette couche, dite de consolidation, a pour rôle de lier l'ensemble des fibres par des ponts solides et de prédensifier la préforme, lui conférant la rigidité mécanique nécessaire pour la manipulation des échantillons.

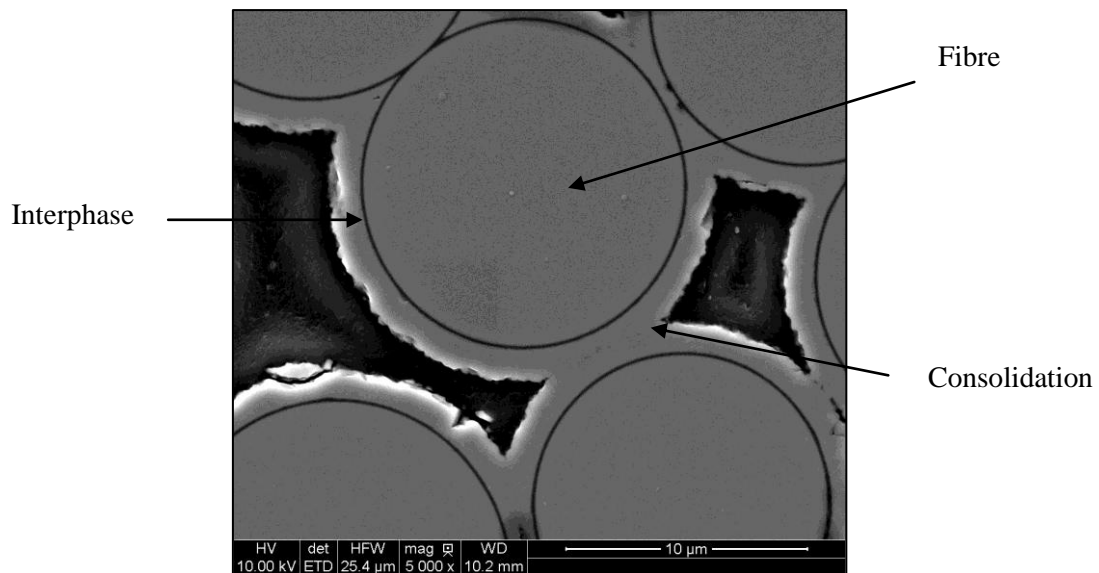


Figure II. 7 : Cliché MEB d'une fibre Hi-Nicalon S avec interphase et consolidation

La température d'utilisation des CMC est conditionnée par la nature des fibres utilisées : seules les fibres composées de SiC pur de dernière génération (Hi-Nicalon S) permettent une utilisation prolongée au-delà de 1400°C sans perte significative des propriétés mécaniques.

Le Tableau II. 2 ci-dessous présente les caractéristiques et les propriétés des fibres Hi-Nicalon S [Ichikawa, 00] :

Composition (%m)	69 Si 30 C 0,2 O
Densité	3,1
Diamètre (μm)	12
Nombre de fibres/fil	500
Contrainte de rupture (MPa)	2600
Module de Young (GPa)	420
Température maxi ($^{\circ}\text{C}$)	1600
Conductivité thermique 25$^{\circ}\text{C}$ (W/m.K)	18,4
Prix	Env. 10 000\$/Kg

Tableau II. 2 : Caractéristiques et propriétés de la fibre Hi-Nicalon S

L'élaboration d'une matrice, à partir de poudres réactives, nécessite le remplissage préalable d'une préforme fibreuse. Il est donc essentiel de connaître l'architecture poreuse du matériau, pour l'optimisation et la répétabilité du procédé d'imprégnation de poudres.

La porosité totale des préformes fibreuses dépend principalement de l'épaisseur de la couche de consolidation en carbure de silicium. En effet, plus cette couche est épaisse, plus la porosité initiale est faible et, par conséquent, plus la porosité résiduelle du matériau, après élaboration, l'est également.

Dans ces travaux de thèse, deux types de préformes fibreuses sont utilisés, comportant respectivement une couche de un et de cinq micromètres de carbure de silicium, dans le but d'étudier l'influence de cette dernière.

II.2.1.1/ Préformes Hi-Nicalon S - 1 μm SiC

Les clichés MEB, réalisés à différentes échelles, mettent en évidence deux grandes familles de porosités : une porosité inter-fils et une porosité intra-fil (Figure II. 8).

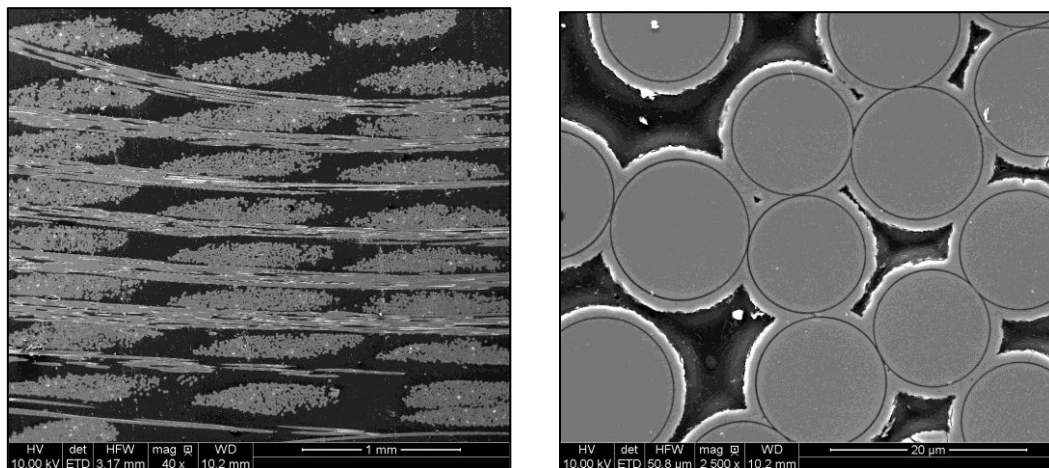


Figure II. 8 : Cliché MEB du réseau fibreux d'une préforme Hi-Nicalon S – 1 μm mettant en évidence les pores inter-fils (à gauche) et intra-fil (à droite)

Ces deux familles de pores ne sont pas toujours interconnectées en raison de la consolidation SiC qui peut fermer les espaces.

Les pores inter-fils possèdent une géométrie en losange, avec un diamètre d'entrée plus faible que le centre du pore. Leur répartition est homogène au sein du matériau, de même que leur dimension.

Les pores intra-fils sont, pour la plupart, fermés par la consolidation SiC autour des fibres, et le fil n'est donc pas totalement densifié. Cette population de porosités peut rester inaccessible durant le procédé d'imprégnation de poudres.

L'analyse par porosimétrie mercure sur une préforme fibreuse révèle la distribution de la taille des pores et confirme la présence de ces deux familles distinctes : la porosité intra-fils est comprise entre 0,8 et 10 μm et les pores inter-fils entre 60 et 200 μm (Figure II. 9).

Cette analyse permet, en outre, de quantifier la porosité totale de la préforme, évaluée à 53,7%. Cette valeur est confirmée par des mesures par pycnométrie hélium et densité à l'eau, indiquant respectivement une porosité ouverte de 54% et 52%.

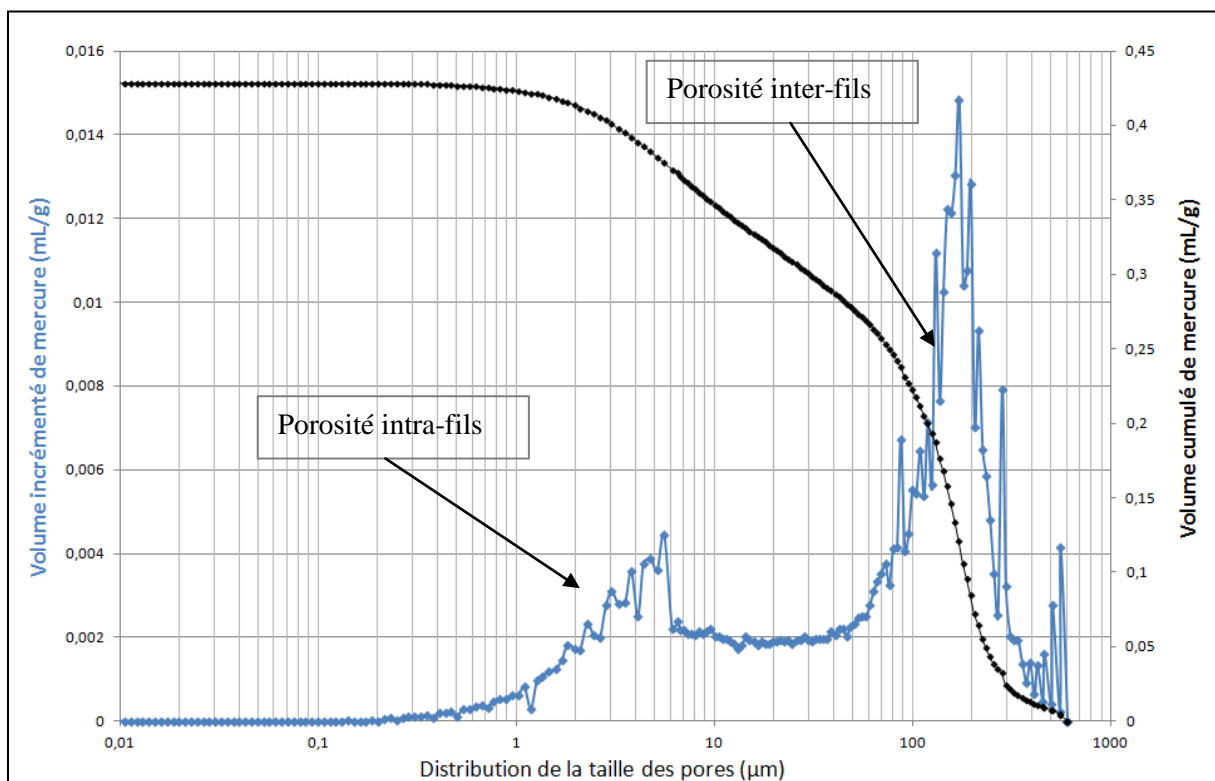


Figure II. 9 : Réseau poreux d'une préforme Hi-Nicalon S-1 μm obtenu par porosimétrie mercure

II.2.1.2/ Préformes Hi-Nicalon S - 5 μm SiC

Les analyses MEB réalisées, sur ce type de préformes, révèlent des porosités inter-fils plus régulières que les préformes précédentes. L'épaisseur de la couche de consolidation n'est pas tout à fait constante suivant la position de la fibre.

En effet, en périphérie du fil, le dépôt de SiC est de l'ordre de cinq micromètres d'épaisseur mais au cœur du fil, il se rapproche des deux micromètres (Figure II. 10).

Il est aisé de constater que, dans ce cas là, les porosités intra-fil ne sont que très peu accessibles aux poudres.

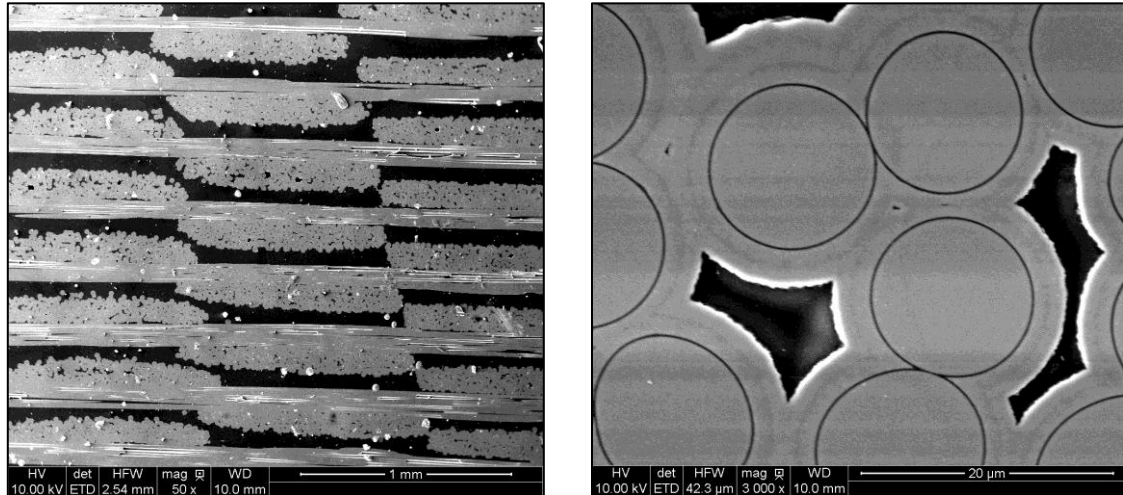


Figure II. 10 : Clichés MEB du réseau fibreux d'une préforme Hi-Nicalon S – 5μm mettant en évidence les pores inter-fils (à gauche) et intra-fil (à droite)

L'analyse par porosimétrie mercure révèle, quant à elle, une distribution de la taille des pores semblable à celle des préformes ayant une épaisseur de SiC de l'ordre du micromètre (Figure II. 11). En revanche, la porosité initiale est plus faible, puisqu'elle est de l'ordre de 35%.

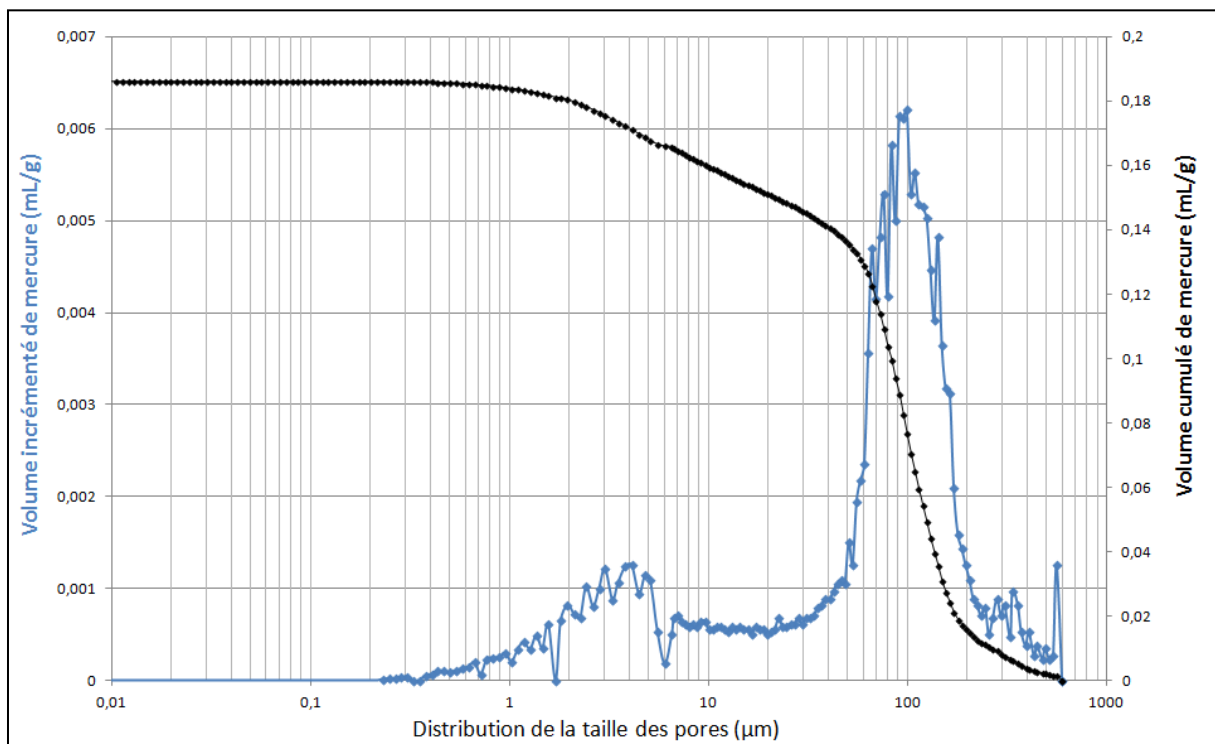


Figure II. 11 : Réseau poreux d'une préforme Hi-Nicalon S-5μm obtenu par porosimétrie mercure

II.2.2/ Préparation de la suspension

II.2.2.1/ Stabilisation

La stabilisation d'une suspension signifie que les particules solides ne peuvent plus flocculer, c'est-à-dire s'assembler pour former des agglomérats ou des agrégats (ensemble d'agglomérats rassemblés en une macrostructure).

Une dispersion stable implique qu'il n'y ait plus d'évolution de la distribution de la taille des particules au cours du temps (ou dans un temps défini).

S'agissant de la dispersion de poudres très fines, il y a création d'une interface liquide-solide extrêmement étendue : un tel système est thermodynamiquement instable, puisqu'il présente un excès d'énergie libre. Il tend à évoluer vers un état plus stable par l'intermédiaire d'une floculation des particules en suspension [**Griesser, 12**].

Deux facteurs physiques de déstabilisation des suspensions sont connus [**Hunter, 95**] :

- la gravité : conduisant à la sédimentation. Les particules de plus grande taille ne peuvent pas rester en suspension. Cependant, plus la viscosité du milieu dispersant est élevée, plus les forces de sédimentation sont réduites.
- le mouvement brownien : la floculation intervient au cours de collisions entre les particules primaires, agitées par le mouvement brownien.

Pour éviter la floculation, il est nécessaire de limiter les contacts et les collisions entre les particules individuelles [**Hui, 07**].

Cela peut être réalisé par :

- répulsion électrostatique : modification des propriétés électriques superficielles des particules.
- répulsion stérique : modification de la distance minimale entre les particules, par adsorption de molécules polymériques (exemple : polyéthylèneimine PEI).
- répulsion électro-stérique : combinaison des deux techniques précédentes.

Dans ce travail de thèse, compte tenu de la nature des poudres utilisées présentant toute la même chimie de surface, seule la stabilisation par répulsion électrostatique par augmentation du pH et du potentiel zêta, est utilisée.

Le modèle de la double couche électrique et la théorie de DLVO sont les plus utilisés pour décrire la stabilité d'une suspension de poudres submicroniques.

Modèle de la double couche électrique

La plupart des surfaces solides sont chargées électriquement. À la surface du cristal, toutes les liaisons ne sont pas saturées, d'où un phénomène de chimisorption, consistant en la capture superficielle d'entités chimiques étrangères (atomes ou molécules) par des forces ioniques.

La charge superficielle des particules dispersées dans l'eau, ou dans une solution d'électrolyte, peut devenir beaucoup plus élevée que dans l'air.

Ce développement des charges de surface peut résulter de :

- la dissolution partielle du solide ;
- l'ionisation de groupements superficiels (OH^- notamment) ;
- la substitution d'ions du réseau cristallin du solide.

Ces charges sont compensées par des charges de signes opposés (principe d'électroneutralité), provenant d'ions de la solution. Il se crée ainsi une double couche électrique, schématisée par la Figure II. 12 [Vallar, 99] [Le Pluart, 02].

La première couche, dite couche rigide ou couche de Stern, se forme par l'adsorption d'ions positifs, attirés par les charges négatives de surface des particules (OH^-). L'ensemble est solidaire du solide et se déplace avec lui, d'où le nom de couche rigide.

La seconde couche, dite couche diffuse, est formée par le reste des charges ioniques, mobiles et réparties au sein de la solution. Son intensité est d'autant plus élevée que le potentiel de surface (ou la charge de surface) est grand. La concentration en ions positifs est donc élevée au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule.

La limite entre la couche rigide et la couche diffuse est appelée plan d'Helmotz.

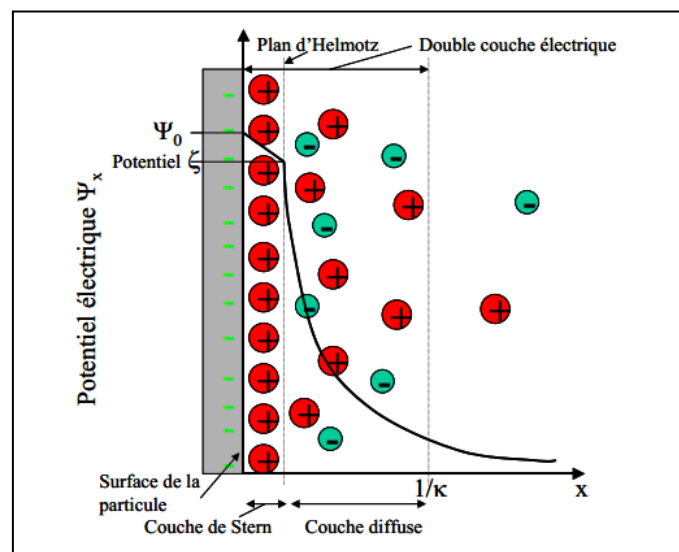


Figure II. 12 : Représentation schématique du modèle de la double couche électrique

Le potentiel zêta correspond à la différence de potentiel entre la surface des grains et le plan d'Helmholtz. Il s'agit de la seule valeur véritablement accessible expérimentalement.

Au-delà, le potentiel électrique diminue, jusqu'à s'annuler à une distance infinie de la particule.

✚ Théorie de DLVO

Une analyse théorique des interactions entre particules colloïdales a été développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek. Cette théorie DLVO décrit les interactions entre les particules

colloïdales ($<1\mu\text{m}$) comme une compétition entre les forces répulsives (forces coulombiennes) développées par les doubles couches électriques, et les forces attractives de Van der Waals.

Ces dernières sont à l'origine d'un potentiel attractif V_a , alors qu'un potentiel répulsif V_r est créé par les interactions entre les doubles couches diffuses de deux particules s'approchant l'une de l'autre. Ce potentiel répulsif décroît exponentiellement lorsque l'on augmente la distance entre particules [Yang, 97].

Il ne peut y avoir stabilisation que si les forces de répulsion sont supérieures aux forces d'attraction s'exerçant entre deux particules voisines. Le maximum de l'énergie potentielle résultante V_{max} constitue la barrière énergétique, s'opposant au contact entre les particules (Figure II. 13).

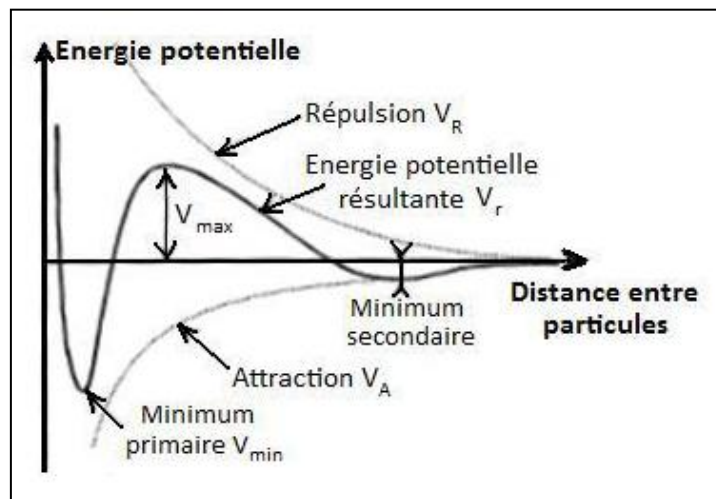


Figure II. 13 : Potentiel d'interaction en fonction de la distance entre particules

Pour une suspension donnée, le potentiel zêta dépend directement du pH. En effet, lors de la dispersion d'une poudre oxyde dans de l'eau, une réaction de surface mène à la formation de groupes hydroxydes pouvant se dissocier suivant le caractère acide ou basique de la suspension [Vallar, 99].

Le pH d'une suspension détermine donc la nature des charges électrostatiques à la surface des particules d'oxyde et, par conséquent, la valeur du potentiel zêta.

La Figure II. 14 présente les valeurs de potentiel zêta communément admises pour définir le degré de stabilité d'une barbotine lorsqu'aucun dispersant n'est utilisé. Le point isoélectrique PIE est la valeur du pH pour lequel le potentiel zêta est nul et par conséquent, la floculation y est maximale.

Une suspension est considérée comme stable lorsque la valeur du potentiel zêta est de l'ordre de $\pm 30\text{mV}$ [Greenwood, 00].

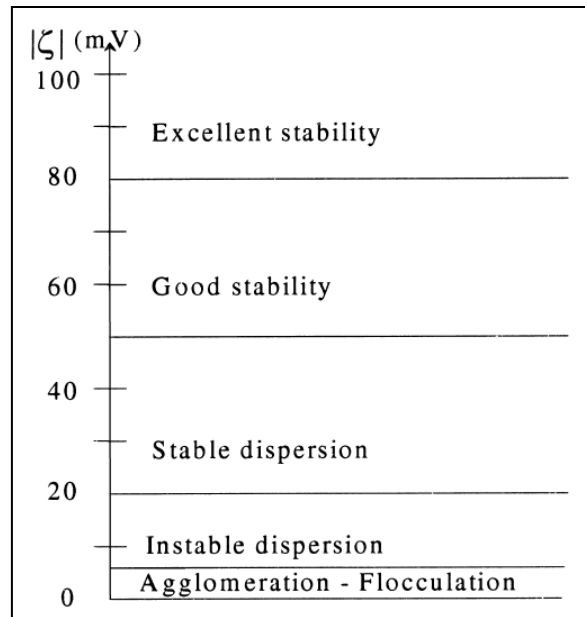


Figure II. 14 : Degré de stabilité d'une suspension en fonction du potentiel zêta

II.2.2.2/ Broyage des poudres

Les poudres de silicium et de silice utilisées pour ces travaux de thèse sont les suivantes :

- Aldrich Silicon powder, -325mesh, pureté 99% ;
- Aldrich Silicon dioxide, 0,5-10 μ m (80% entre 1-5 μ m), pureté 99%.

Pour homogénéiser et diminuer la taille des poudres commerciales de silicium et de silice, afin de les utiliser pour l'imprégnation dans une préforme fibreuse, ces dernières sont broyées par attrition. Le broyeur utilisé est un MiniPur de chez NETZSCH (Figure II. 15).

L'attrition est un mode de broyage dans lequel la diminution de la granulométrie s'effectue par usure des particules entre des billes, mises en mouvement au moyen de pales rotatives dans un récipient fixe. Le matériau de départ présente un diamètre généralement inférieur à 50 μ m. La turbulence, due à l'agitation, a pour conséquence l'application de contraintes de compression et de cisaillement élevées sur les particules, ainsi que de fortes fréquences de collision, menant à des cinétiques de broyage rapides. Pendant le broyage, des températures locales très élevées peuvent être atteintes à cause de la friction entre les billes d'attrition et les particules. Cette augmentation de température peut, dans certains cas, entraîner un ramollissement du matériau, des transformations locales ou de phases [Hausonne, 05].

Pour éviter de tels phénomènes, l'attriteur utilisé dispose d'une circulation, le broyage se déroulant en voie humide. C'est-à-dire que le mélangeur (lui-même refroidi) et la chambre de broyage sont reliés par des tuyaux. La circulation du fluide (poudre et liquide) est assurée par une pompe péristaltique.



Figure II. 15 : Broyeur à attrition NETZSCH Minipur

Les poudres sont donc transportées par un liquide de faible viscosité dans un circuit fermé, et sont broyées par l'intermédiaire de billes d'attrition en zircone yttrée, de diamètre 300 μ m.

Le silicium est broyé dans un mélange d'isopropanol et d'éthanol (50/50), pour s'affranchir de réactions non souhaitées lors de la diminution de la granulométrie, tandis que la silice est broyée dans de l'eau distillée.

La granulométrie est ajustée à 600nm et son évolution est contrôlée par granulométrie laser tout au long du broyage. Cette taille de particules garantit un bon remplissage de la préforme au cours de l'imprégnation.

La poudre commerciale de silicium possède un d_{50} de l'ordre de 11 μ m et la distribution de la taille des particules est relativement dispersée. Après attrition, cette dernière est centrée et homogène (Figure II. 16).

Les poudres de silicium et de silice sont broyées séparément car leur granulométrie initiale, et leur comportement au broyage, sont différents. Expérimentalement, le silicium est plus difficile à attriter. En effet, pour atteindre une distribution centrée sur 600nm, environ sept heures de broyage sont nécessaires. À puissance égale, la silice se broie plus aisément, un d_{50} (diamètre médian) de 600nm est obtenu en seulement quatre heures trente minutes (Figure II. 17).

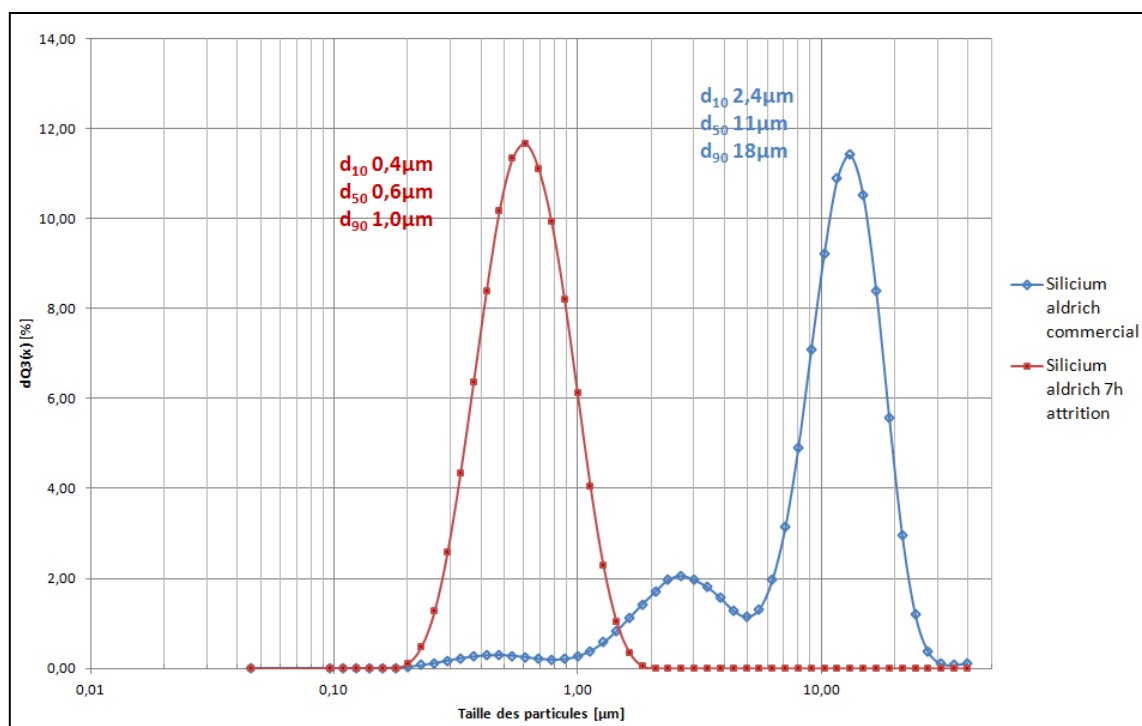


Figure II. 16 : Attrition du silicium, en bleu le silicium commercial, en rouge le silicium attrité

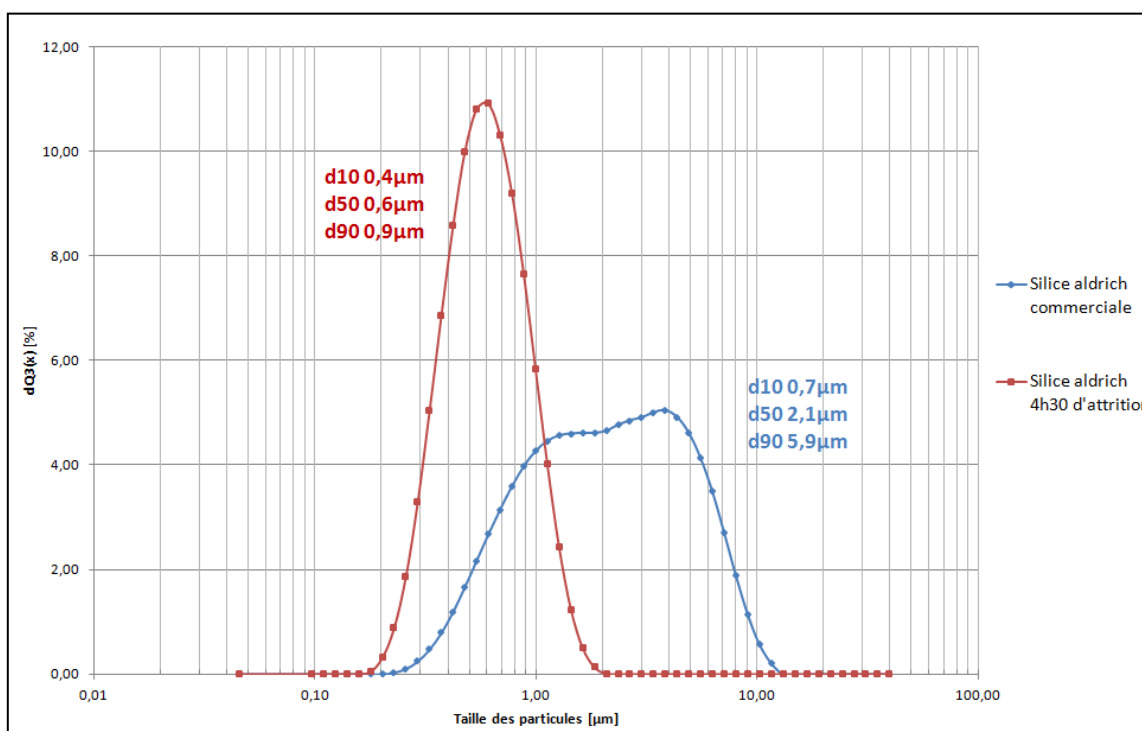


Figure II. 17 : Attrition de la silice, en bleu la silice commerciale, en rouge la silice attrité

L'observation de la morphologie des poudres au MEB, avant et après attrition, a confirmé les mesures granulométriques.

En effet, la poudre de silicium avant attrition est essentiellement constituée de grains grossiers, d'une dizaine de micromètres, avec très peu de particules de l'ordre du micromètre ou submicroniques (Figure II. 18).

La poudre de silice avant attrition est, quant à elle, plus dispersée, mais aussi plus fine que le silicium. De nombreuses particules ont une taille submicronique, les plus grands grains ne dépassant pas les dix microns (Figure II. 19).

L'attrition permet donc d'obtenir une distribution de la taille des particules centrée et homogène, nettement inférieure au micromètre.

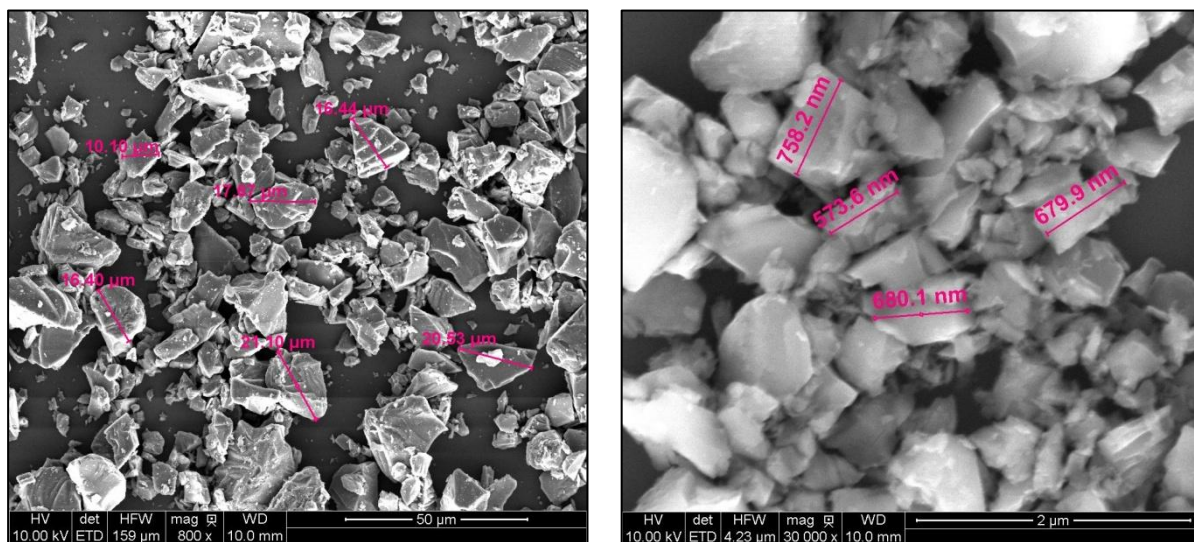


Figure II. 18 : Clichés MEB de la poudre commerciale de silicium brute (à gauche) et attritée (à droite)

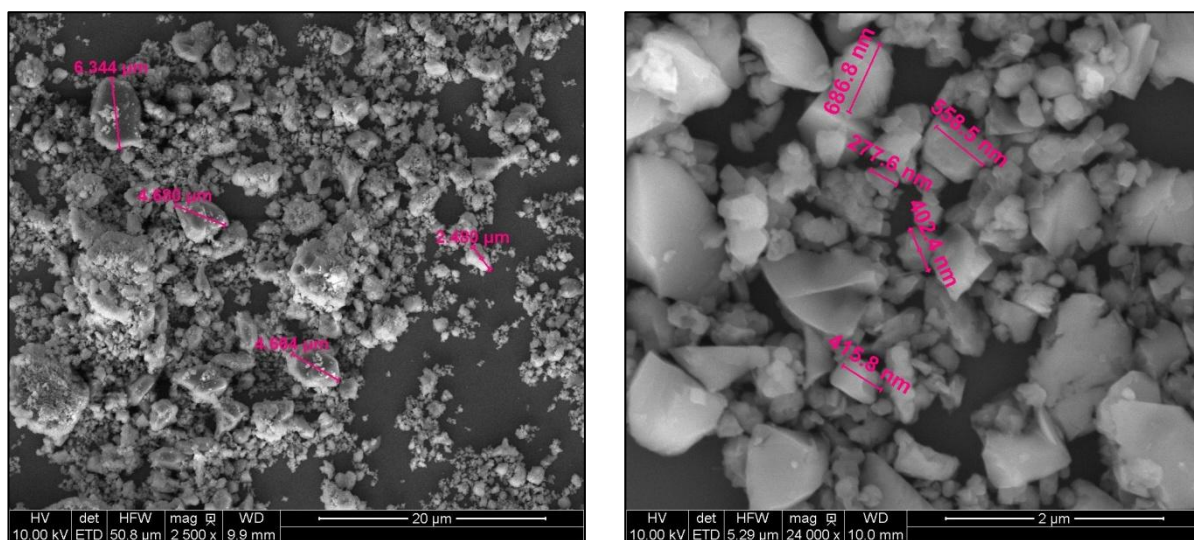


Figure II. 19 : Clichés MEB de la poudre commerciale de silice brute (à gauche) et attritée (à droite)

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les poudres, après broyage, afin de vérifier la présence d'une éventuelle pollution due aux billes d'attrition en zircone yttrée. En effet, des pollutions métalliques sont souvent inévitables dans le cadre d'un broyage avec des billes en carbure

de tungstène. L'énergie, le temps de broyage, ainsi que la nature des billes de broyage, sont autant de facteurs susceptibles d'introduire une pollution chimique.

Le diagramme de diffraction de la poudre de silicium attritée pendant sept heures ne révèle que les pics du silicium et, par conséquent, l'absence d'une quelconque pollution, malgré un temps et une puissance de broyage élevés (Figure II. 20).

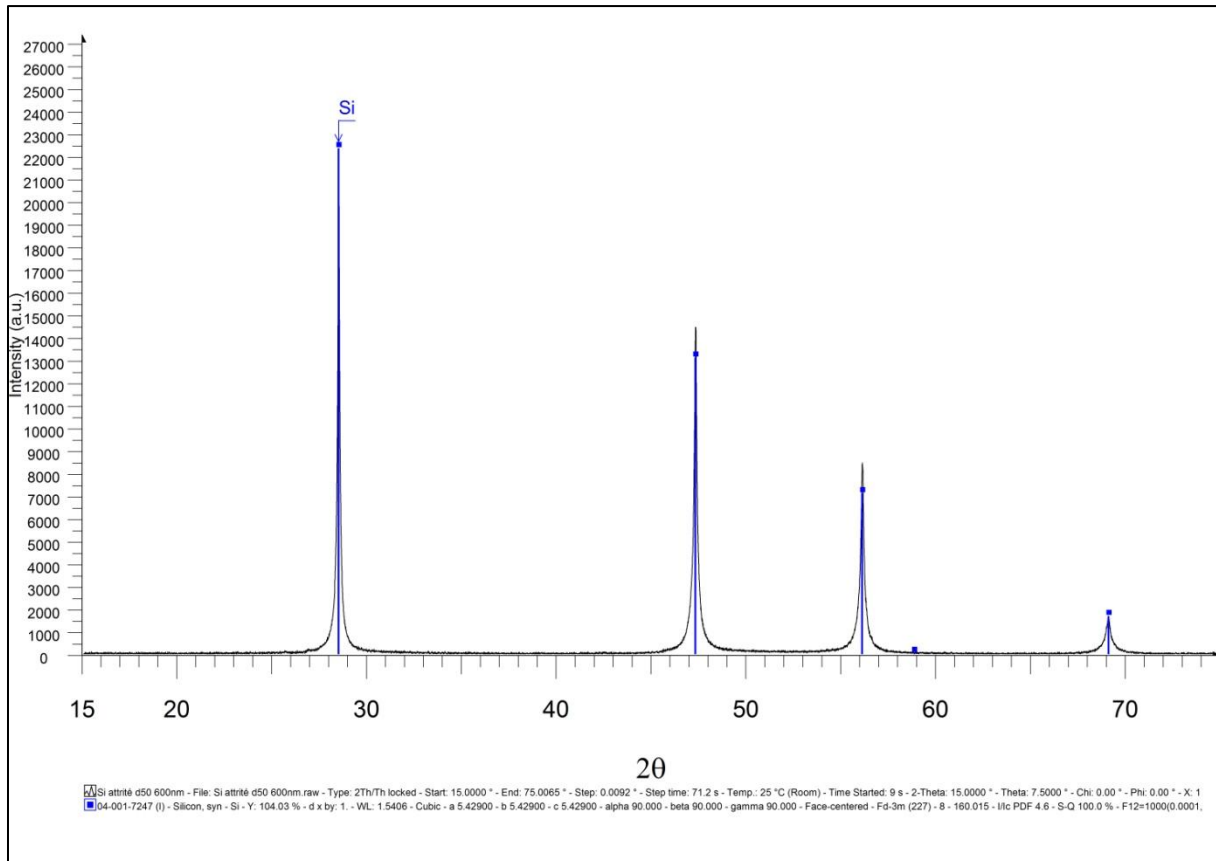


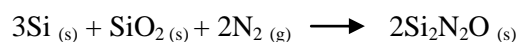
Figure II. 20 : Diagramme DRX de la poudre de silicium attritée pendant 7h

II.2.2.3/ Caractéristiques de la suspension Si/SiO₂

L'imprégnation de poudres nécessite la préparation d'une suspension suffisamment stable, au minimum pendant la durée de l'opération d'imprégnation.

La suspension est composée d'un mélange de silicium et de silice, en prenant soin de respecter la stœchiométrie du mélange requise, pour former Si₂N₂O.

D'après l'équation de bilan suivante, la formation de Si₂N₂O à partir de la nitruration d'un mélange de silicium et de silice, requiert un rapport molaire Si/SiO₂ égal à 3 (équilibre thermodynamique). Ce rapport peut varier autour de cette valeur pour des raisons de contraintes cinétiques.



La méthode de dispersion utilisée est la répulsion électrostatique. Le pH est le principal facteur régissant le degré de stabilité de la suspension.

Dans le but de garantir une viscosité convenable pour le bon déroulement du procédé d'imprégnation de poudres, la charge volumique de la suspension est fixée à 20%.

À la surface des particules de type Si, Si_3N_4 ou encore SiC, se forme une fine couche d'oxyde protectrice (SiO_2). En milieu aqueux, cette couche s'hydrate, produisant des groupes silanols Si-OH en surface [Yao, 11].

En pH acide, ces groupements silanols réagissent avec H^+ pour former SiOH_2^+ alors qu'en milieu basique, ils réagissent avec OH^- pour former SiO^- [Hackley, 97].

Cette chimie de surface identique pour les phases de départ, permet de stabiliser le mélange selon la même méthode. L'ajustement du pH s'effectue par l'ajout d'une base forte, le tétraméthylammonium hydroxyde (TMAH). L'effet du TMAH sur les propriétés rhéologiques de suspensions aqueuses concentrées de SiC, ou Si_3N_4 , est bien connu, et peut donc être utilisé pour la stabilisation d'un mélange Si/ SiO_2 [Albano, 99] [Li, 04].

Les groupes silanols présents en surface se dissocient dans l'eau pour former, dans une gamme de pH basique, des charges négatives de surface. L'ajout de TMAH favorise la décomposition des groupes Si-OH, conduisant ainsi à une augmentation de la charge négative en surface, et donc du potentiel zêta (en valeur absolue).

La Figure II. 21 représente le potentiel zêta du silicium en fonction du pH dans l'eau [Zhang, 05]. À pH = 2, le potentiel zêta est nul (point isoélectrique). Par conséquent, il est nécessaire de travailler en milieu basique afin de favoriser la stabilité d'une suspension de silicium dans l'eau.

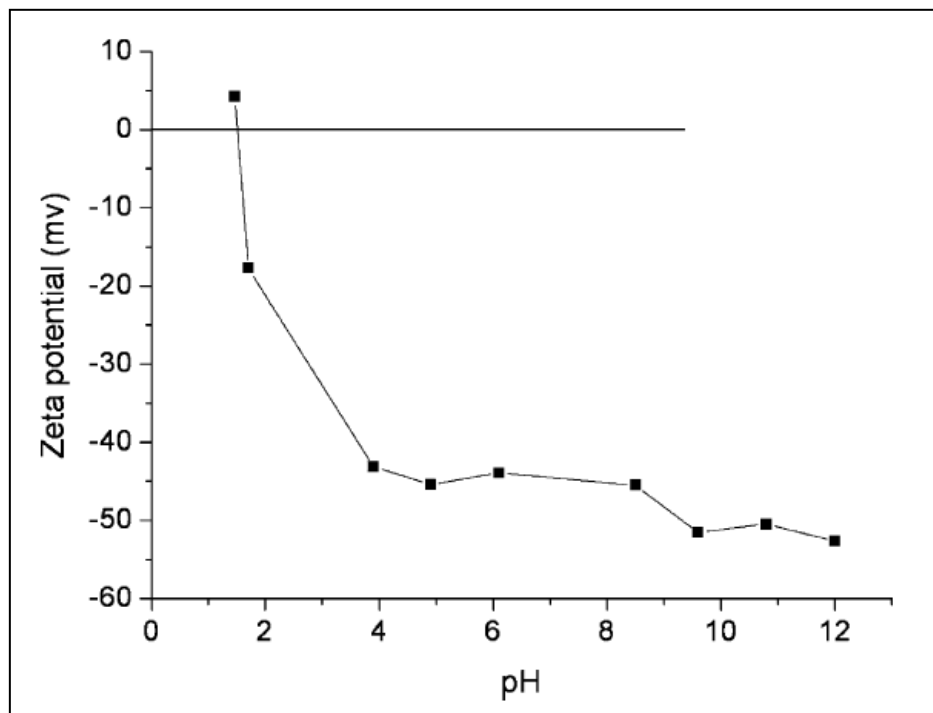
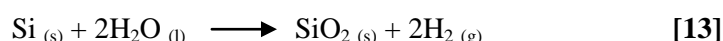


Figure II. 21 : Potentiel zêta du silicium en fonction du pH

Deux difficultés subsistent pour réaliser une suspension de silicium en milieu aqueux :

- les propriétés de mouillabilité du silicium dépendent fortement de l'épaisseur de l'oxyde de surface se formant spontanément lors de l'exposition à l'air. Or, si cette couche de surface n'est pas suffisamment épaisse, le silicium présente alors une mouillabilité quasi nulle, et aucune suspension ne peut être mise en œuvre dans l'eau, sans l'ajout d'un surfactant [Hackley, 97]. C'est pourquoi, la poudre est traitée sous air à 600°C pendant six heures, dans le but de consolider cette couche d'oxyde et assurer une bonne mouillabilité.

- lorsque le pH est supérieur à 10, la couche d'oxyde de surface se dissout et le silicium s'hydrolyse selon la réaction suivante [Ramachandra, 99] :



Cette réaction est directement fonction de la taille des particules de silicium. Elle est d'autant plus vive, que les particules sont fines. Afin d'éviter cette réaction, et compte tenu de la granulométrie du silicium attrité, le pH de la suspension dans l'eau est limité à 9.

La stabilisation de la silice s'effectue plus aisément puisque le degré de stabilité de la suspension augmente avec le pH (Figure II. 22) [Xu, 03]. Le point isoélectrique de la silice est à pH 2. C'est seulement au-delà de pH 6 qu'une concentration élevée de charges ioniques se développe à la surface des particules, entraînant une répulsion mutuelle dont la portée est suffisante pour garantir la stabilisation [Tourbin, 06].

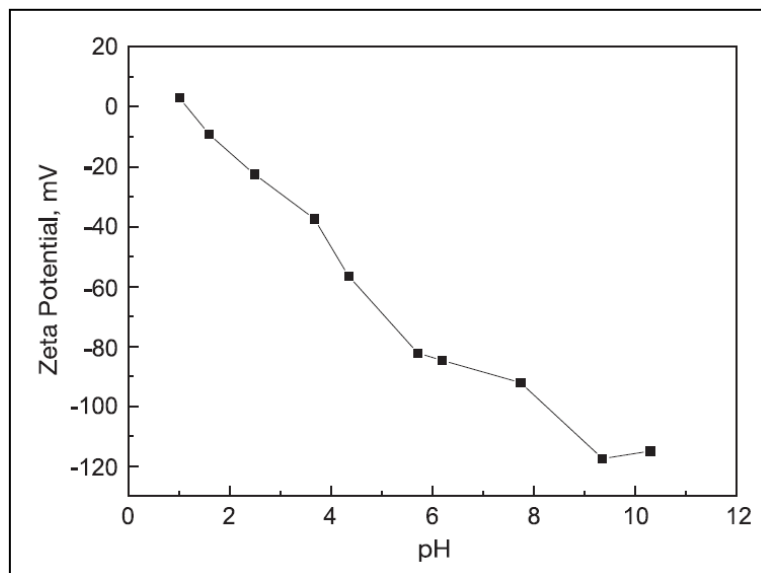


Figure II. 22 : Potentiel zêta de la silice en fonction du pH

L'ajustement du pH du mélange Si/SiO₂ est centré sur 9. Cette valeur est un bon compromis pour éviter la réaction d'hydrolyse de silicium et garantir une valeur du potentiel zêta suffisamment élevée pendant la durée du procédé d'imprégnation des préformes.

Les poudres de silicium et de silice sont mélangées dans les bonnes proportions stœchiométriques dans de l'eau distillée, préalablement ajustée à pH 9. La dissolution de la couche de SiO_2 à la surface des particules, et la formation des groupements silanols, ont pour effet d'abaisser le pH du mélange. L'ajout de TMAH permet de compenser cette influence, puis la suspension est sonifiée.

Plusieurs cycles de sonification et d'ajustement du pH sont nécessaires pour que la suspension soit correctement stabilisée (plus de variation de pH).

Dans ces conditions, la valeur du potentiel zêta d'une suspension, chargée à 20% en volume, est compris entre -50 et -55mV. La mesure a été effectuée par un Zetaprobe Analyser de chez « Colloidal Dynamics ».

II.2.3/ Imprégnation d'une préforme fibreuse par Aspiration de Poudres Submicroniques (APS)

L'imprégnation par Aspiration de Poudres Submicroniques (APS) est un procédé permettant d'introduire des poudres au sein d'une préforme fibreuse, par application d'une pression sur la face supérieure de l'échantillon, la partie inférieure étant soumise au vide primaire (Figure II. 23).

Cette différence de pression force la suspension à traverser l'échantillon. Un filtre en fibres de verre, de granulométrie contrôlée, retient les particules dans la préforme, tout en laissant traverser le liquide. Ainsi, les particules restent piégées dans les pores jusqu'à les combler entièrement (Figure II. 24).

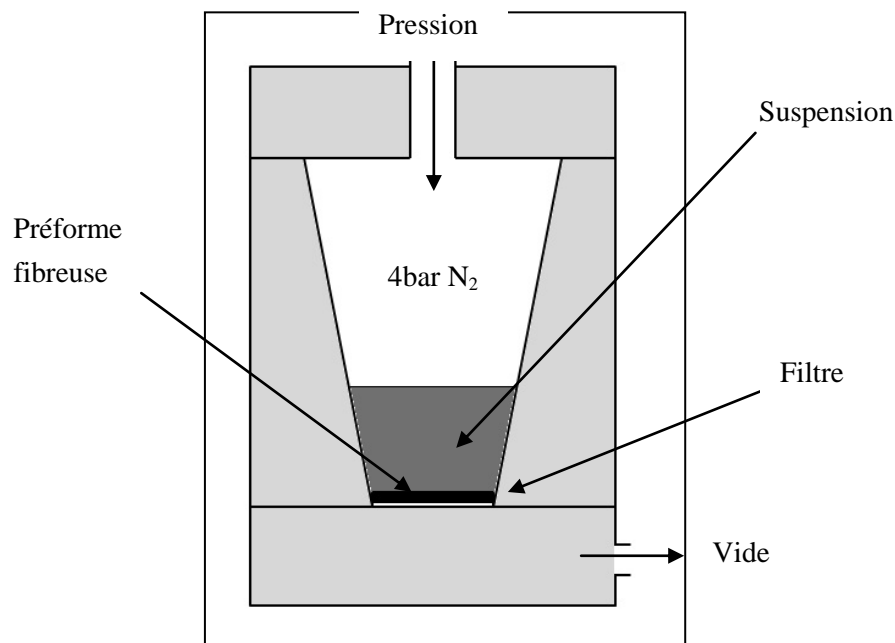


Figure II. 23 : Schéma du montage APS

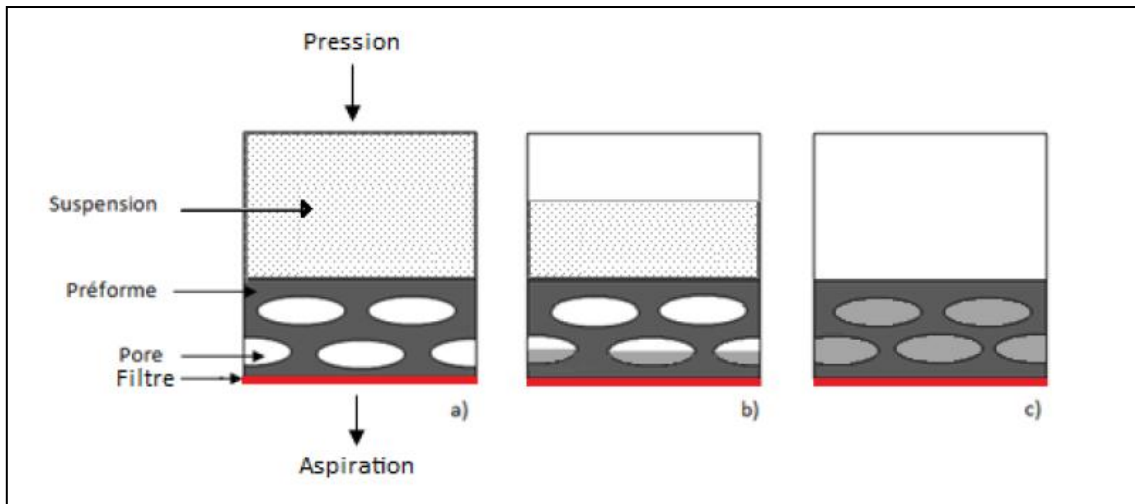


Figure II. 24 : Schéma de principe de l'APS : a) avant imprégnation, b) au cours de l'imprégnation, les poudres remplissent les pores, c) après imprégnation, les porosités sont comblées

L'imprégnation est effectuée pendant deux heures, sur un échantillon carré de 20mm de côté et 3,6mm d'épaisseur. La préforme est ensuite séchée dans une étuve à 100°C, pendant une heure.

La maîtrise de la granulométrie des poudres, la stabilisation de la suspension, ainsi que le tissage local des fibres, constituent les paramètres déterminants pour obtenir des rendements satisfaisants. Le contrôle de l'APS s'effectue par prise de masse. Les rendements obtenus permettent de combler entre 50 et 55% de la porosité initiale. La porosité résiduelle du matériau après l'APS est donc de l'ordre de 25% dans un cas et inférieure à 20% dans l'autre.

Le rendement obtenu avec une barbotine chargée entre 15 et 20% en volume permet de combler la plus grande quantité de pores, tout en évitant l'apparition de macro-pores après séchage (Figure II. 25). La poudre est répartie de manière homogène dans l'ensemble de la préforme, avec un comblement des macro-pores initialement présents dans cette dernière.

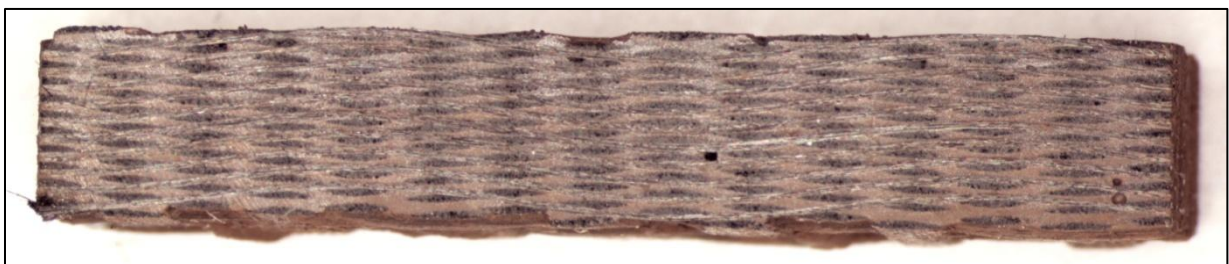


Figure II. 25 : Cliché réalisé à la loupe binoculaire d'une préforme imprégnée par APS

L'architecture poreuse d'une préforme imprégnée par APS a été étudiée par porosimétrie mercure (Figure II. 26). Les familles de pores correspondant à l'intra-fil et l'inter-fils ne sont plus identifiables, indiquant un bon remplissage des porosités initiales de la préforme, quelle que soit leur nature. Le réseau après APS est homogène et centré sur un diamètre de pore de l'ordre de 50nm.

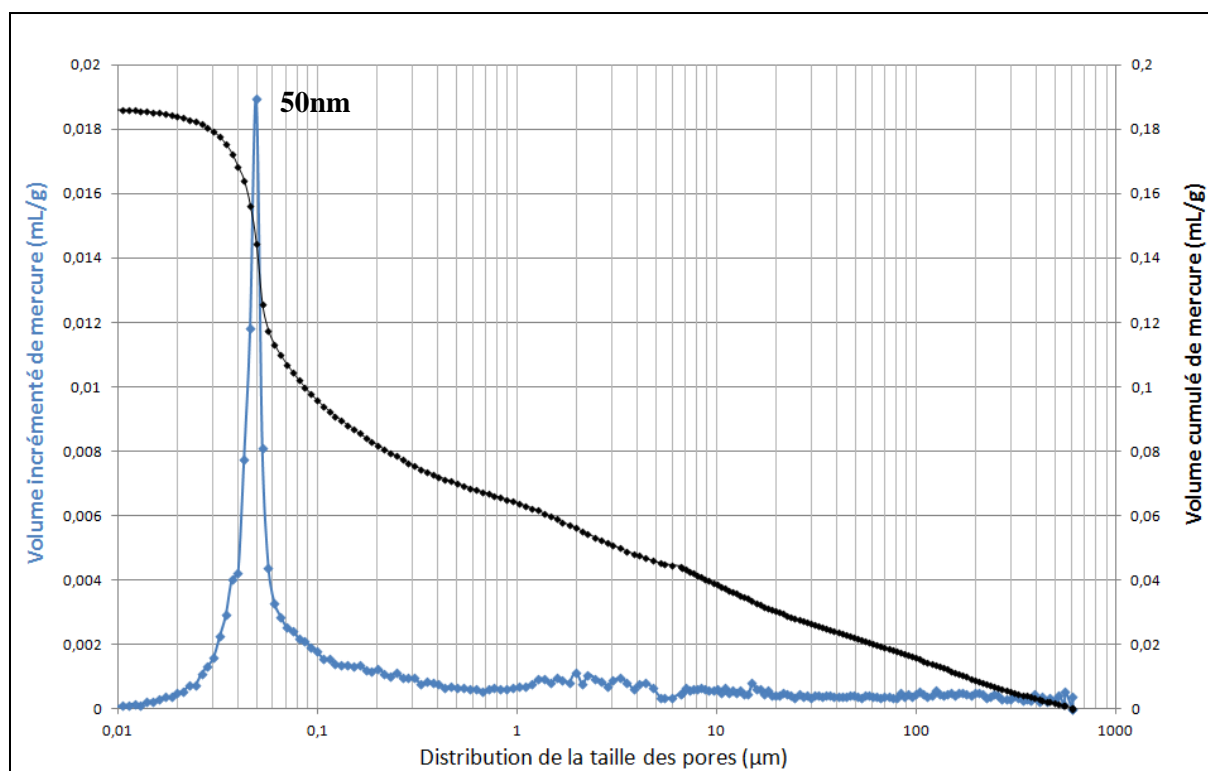


Figure II. 26 : Réseau poreux d'une préforme Hi-Nicalon S après l'étape d'imprégnation de poudres par APS

II.3/ Réacteur pour traitement thermique sous pression

II.3.1/ Description

Au cours de ces travaux de thèse, un réacteur a été spécialement conçu pour les traitements thermiques sous pression gazeuse.

Le dispositif est composé d'une enceinte en acier inox de type 316L, dimensionnée pour résister à une pression de 200bar et à une température de 1500°C (Figure II. 27 et Figure II. 28).

Le chauffage s'effectue par effet joule, au travers d'un résistor en carbone/carbone (préforme 2D, en fibres de carbone, densifiée carbone par pyrolyse d'une résine phénolique) fourni par HERAKLES (Figure II. 29).

L'énergie électrique est fournie par deux transformateurs, respectivement de 40 et de 15kVA. Le deuxième transformateur joue le rôle d'abaisseur de tension et dispose de plusieurs tensions de sortie au secondaire.

Le système dégageant une forte énergie thermique par convection, conduction et rayonnement, le corps du réacteur est refroidi par la boucle de circulation d'eau du laboratoire. Les électrodes sont, quant à elles, refroidies par deux modules externes indépendants de type Minichiller, de 300W chacun.

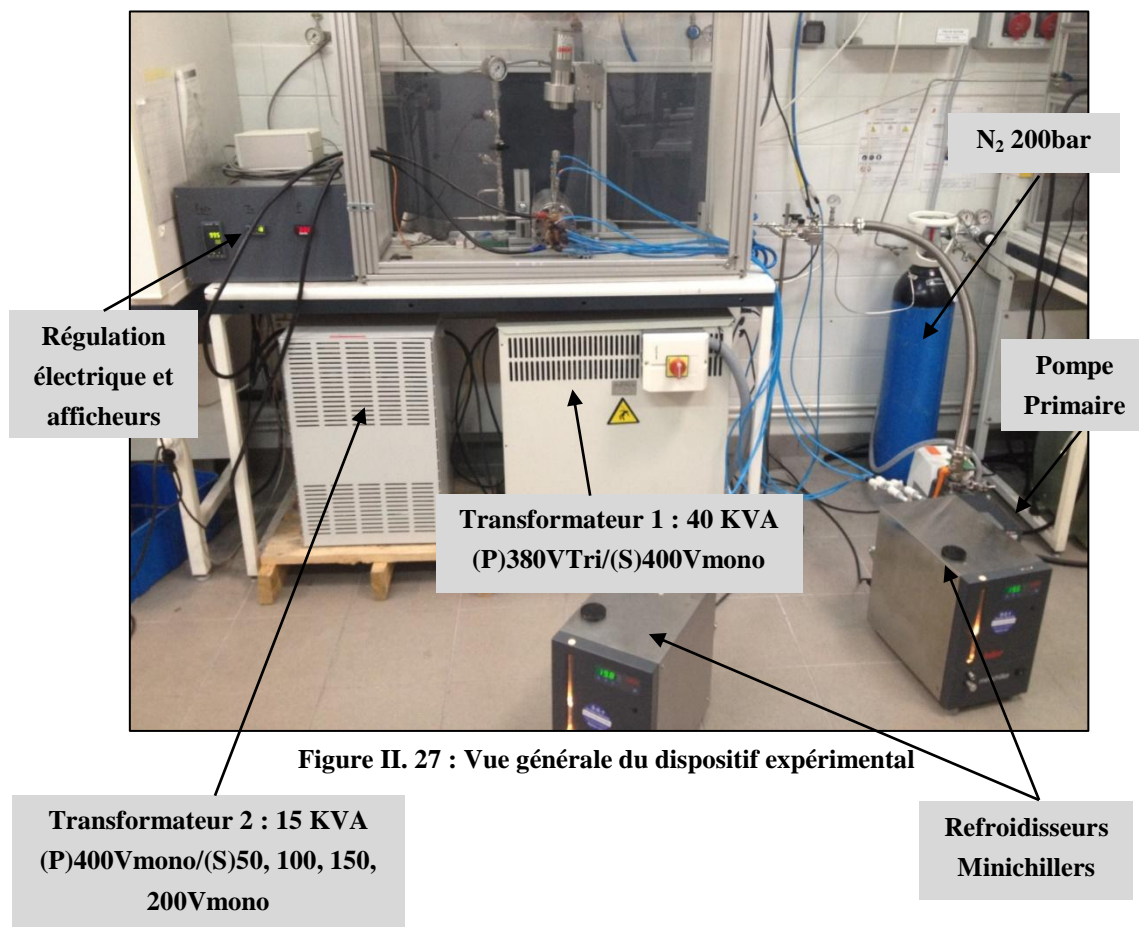


Figure II. 27 : Vue générale du dispositif expérimental

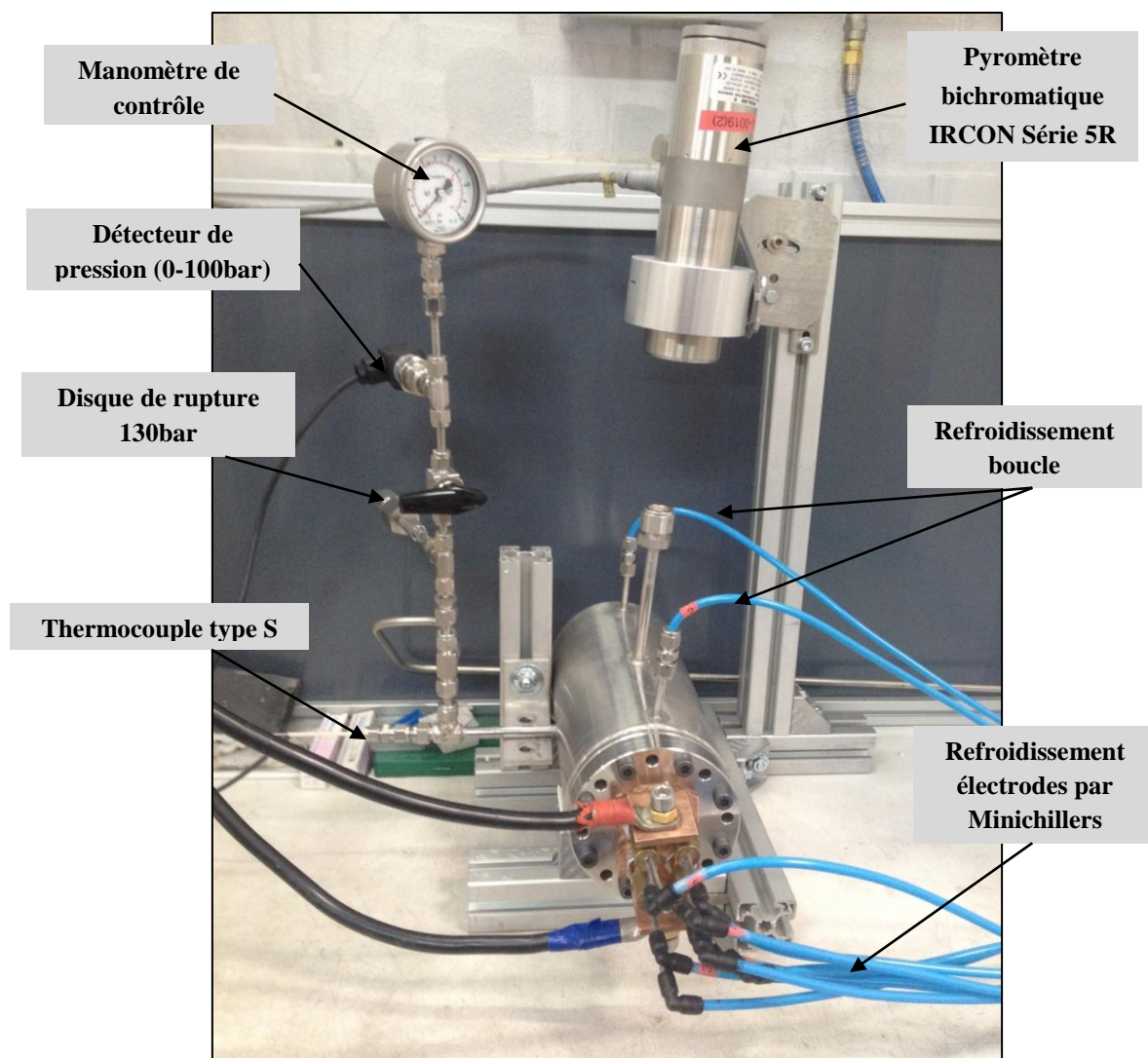


Figure II. 28 : Enceinte du réacteur

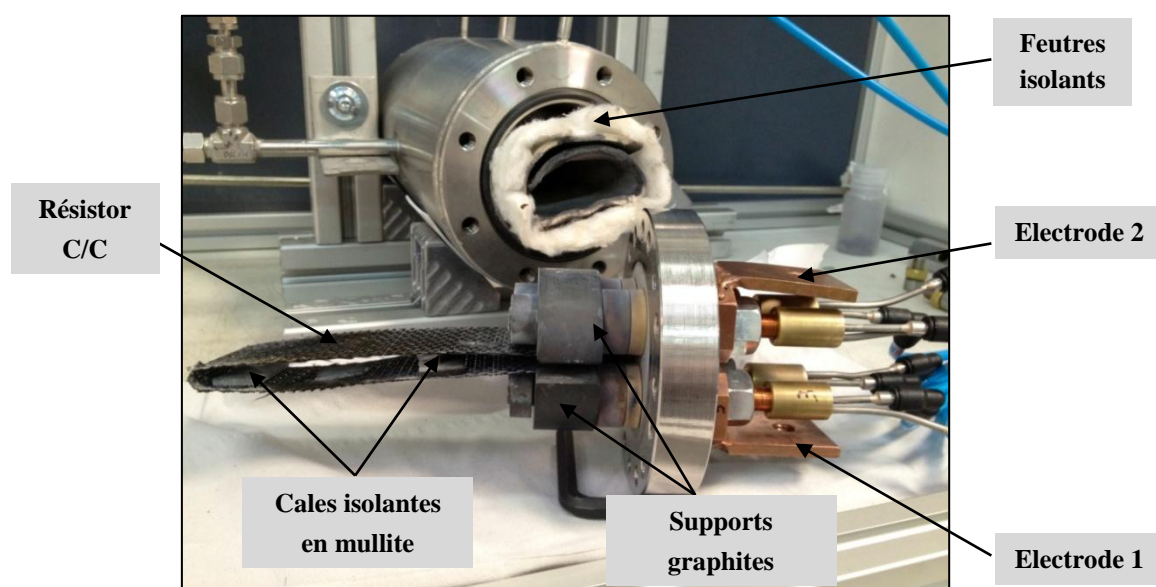


Figure II. 29 : Résistor C/C

II.3.2/ Equipements et instrumentations

Le résistor est confiné thermiquement dans un feutre de zircone, puis dans de la laine céramique, dont les tenues en température sont respectivement de 2000°C et 1280°C. Cette combinaison permet, à la fois, de minimiser les pertes thermiques, mais aussi d'isoler électriquement le résistor de l'enceinte en acier.

L'échantillon est glissé au centre du résistor, sur un morceau de mullite poreuse (tenue 1850°C), pour éviter tout contact direct avec le carbone du résistor.

Deux cales en mullite supplémentaires sont insérées dans le résistor afin que les deux surfaces en regard ne se touchent pas, et ne provoquent pas un court-circuit durant le traitement thermique.

Le contrôle de la température s'effectue par l'intermédiaire d'un pyromètre bichromatique de gamme 1000-3000°C, et d'un thermocouple type S (platine - platine rhodié 10%), dont la gamme de lecture s'étend de 0°C à 1550°C. Chacun de ces moyens de mesure de la température possèdent ses avantages et ses inconvénients.

Le pyromètre dispose d'une grande réactivité de lecture (mesure par rayonnement), lui permettant de suivre les variations très rapides de la température, induites par la réaction exothermique du procédé. Un programme Labview a été développé pour l'enregistrement de la température mesurée par le pyromètre, en fonction du temps. La liaison avec l'ordinateur est assurée par une carte d'acquisition USB6009 de chez National Instrument.

Une fenêtre a été découpée sur la partie supérieure du résistor, pour que la mesure de la température s'effectue directement sur le matériau en cours de traitement.

Le thermogramme, issu des différentes conditions d'élaboration, révèle l'amplitude et la forme du pic exothermique.

Contrairement au pyromètre, le thermocouple peut effectuer une mesure dès la température ambiante. Il dispose, en outre, d'une certaine inertie thermique puisque la mesure de la température s'opère principalement par conduction de la chaleur au travers d'une gaine céramique.

Par conséquent, le système de régulation s'effectue par l'intermédiaire du thermocouple. Ce dernier est glissé à l'intérieur du résistor pour garantir une mesure fiable de la température.

Enfin, la pression est contrôlée visuellement par un manomètre, puis affichée de manière précise, grâce à un détecteur de pression de gamme 0-100bar.

Ce contrôle précis de la pression est nécessaire, car la pression augmente fortement en cours d'expérimentation en raison de la dilatation thermique du gaz introduit à température ambiante dans le réacteur.

Le Tableau II. 3 résume les différentes données de fonctionnement, ainsi que les dispositifs de mesure, associés au réacteur de traitement thermique sous pression.

Fonctionnement du réacteur		
Mode de chauffage	Passage d'un courant dans un résistor C/C (effet Joule)	
Pression maximale	50bar	
Température maximale	1500°C	
Refroidissement	Enceinte	Boucle du laboratoire (3KW)
	Electrodes	Minichillers (300W)
Dispositifs de mesure		
Température	Pyromètre bichromatique	Acquisition (thermogramme)
	Thermocouple type S	Régulation
Pression	Manomètre	Contrôle visuel
	Détecteur	Précision de lecture

Tableau II. 3 : Données de fonctionnement et dispositifs de mesure du réacteur

II.4/ Conclusions

Les matériaux utilisés dans ces travaux de thèse sont des préformes fibreuses Hi-Nicalon S (fibres de carbure de silicium pur), tissées 3D. Ces fibres sont revêtues d'une fine couche de pyrocarbone, qui permet de dévier les fissures en provenance de la matrice et protégeant ainsi le renfort (fusible mécanique), et d'une couche SiC de pré-consolidation, permettant la manipulation des échantillons.

La distribution de la taille des pores de ces matériaux, étudiée par porosimétrie mercure, révèle deux familles, correspondant aux pores intra-fils et inter-fils, dont les tailles sont respectivement comprises entre 0,8-10 μ m et 60-200 μ m.

Deux types de préforme, avec une couche de consolidation d'un et cinq micromètres d'épaisseur de SiC, sont utilisés. Les taux de porosité initiaux de ces préformes sont respectivement de 53% et 35%.

L'objectif est, dans un premier temps, de combler les porosités de la préforme, par imprégnation d'un mélange de poudres puis, dans un deuxième temps, d'amorcer une réaction chimique *in situ*, sous pression gazeuse, conduisant à une matrice à base Si₃N₄.

Pour cela, des poudres commerciales de silicium et de silice sont broyées séparément par attrition. Leur granulométrie respective est ajustée à 600nm (diamètre médian). Cette taille assure, à la fois, une bonne réactivité des poudres, et un bon remplissage des porosités de la préforme fibreuse.

Après un traitement de pré-oxydation du silicium, à 600°C sous air, afin d'accroître sa mouillabilité dans l'eau, une suspension aqueuse, chargée à 20% en volume, est préparée à partir d'un mélange Si-SiO₂. Les deux poudres sont mélangées selon la stœchiométrie nécessaire pour l'équilibre thermodynamique de la réaction.

Le silicium et la silice présentant la même chimie de surface, la stabilisation électrostatique s'effectue par augmentation du pH, en ajoutant une base forte, le tétraméthylammonium hydroxyde (TMAH). Cependant, en raison de la réaction d'hydrolyse du silicium pour un pH supérieur à 10, celui de la suspension est limité à 9. Cette valeur garantit sa stabilité pendant, au moins, le temps nécessaire à l'imprégnation des poudres dans la préforme fibreuse.

L'imprégnation s'effectue par procédé APS, en imposant une différence de pression entre la partie supérieure et inférieure de la préforme. Cette différence de pression force la suspension à traverser le matériau, l'eau s'évacuant au travers d'un filtre et les poudres étant retenues dans les porosités. Par ce procédé, 50 à 55% de la porosité initiale de la préforme est comblée. L'analyse par porosimétrie mercure met en évidence un réseau poreux résiduel homogène et centré sur 50nm.

Un dispositif expérimental, à chauffage par effet joule, a été spécialement conçu pour les traitements thermiques sous pression gazeuse. La lecture de la température par pyrométrie s'effectuant directement sur le matériau en cours de traitement, des thermogrammes sont enregistrés en cours d'expérimentation. Ces derniers permettent de visualiser, puis d'analyser l'exothermie engendrée par la réaction chimique selon les conditions d'élaboration.

Après synthèse de la matrice, une analyse par diffraction des rayons X est effectuée sur les différents échantillons, dans le but de quantifier chacune des phases présentes. Un suivi de la porosité résiduelle est effectué à chaque étape du procédé puisque le but à atteindre est une densification maximale de la préforme. En effet, plus la porosité du matériau est faible, plus l'accès de l'oxygène au renfort est limité.

Chapitre III : Élaboration et caractérisation de la matrice

III.1/ Paramètres d'élaboration et protocole expérimental.....	97
III.1.1/ Paramètres du procédé.....	97
III.1.2/ Paramètres matériaux	98
III.1.3/ Protocole expérimental	98
III.1.4/ Détermination de la composition massique par DRX	101
III.2/ Influence de la pression gazeuse.....	105
III.2.1 / Thermogrammes et réactivité	105
III.2.2/ Étude de la composition et de la microstructure	106
III.2.2.1/ Élaboration sous 10bar.....	107
III.2.2.2/ Élaboration sous 20bar.....	109
III.2.2.3/ Élaboration sous 30bar.....	109
III.3/ Influence de la vitesse de montée en température	110
III.3.1/ Microstructure	110
III.3.2/ Composition de la matrice	111
III.4/ Influence de l'épaisseur de la couche de consolidation	113
III.4.1/ Exothermie mesurée	113
III.4.2/ Composition et microstructure	114
III.5/ Apport de la silice par oxydation <i>in situ</i> de la poudre de silicium	116
III.5.1/ Mise au point des traitements d'oxydation.....	116
III.5.2/ Réactivité.....	119
III.5.3/ Quantification des phases matricielles et microstructure	120
III.5.3.1/ Préforme consolidée par 1µm de carbure de silicium.....	120
III.5.3.2/ Préforme consolidée par 5µm de carbure de silicium.....	122
III.5.4/ Porosité résiduelle des matériaux	124
III.6/ Procédé SHS combiné avec procédé PIP	125
III.6.1/ Introduction	125
III.6.2/ Étude la résine polysilazane HTT1800.....	125
III.6.3/ Protocole expérimental	127

III.6.3/ Suivi du taux de porosité et microstructure	128
III.7/ Conclusions	131

III.1/ Paramètres d'élaboration et protocole expérimental

III.1.1/ Paramètres du procédé

Le rendement d'une réaction SHS ainsi que la composition du matériau synthétisé sont principalement dépendants de deux facteurs :

- la compaction des réactifs ;
- la pression gazeuse.

La littérature relative au procédé SHS mentionne que la compaction des réactifs est susceptible d'influencer le déroulement de la réaction. Pour améliorer le transfert thermique et favoriser le déplacement du front de combustion, il est courant d'utiliser des pressions de compaction de poudre comprises entre 100 et 300MPa (pressage isostatique à froid).

L'originalité de la démarche de ce travail de thèse réside dans le fait que la réaction SHS est effectuée directement au sein d'une structure fibreuse, après introduction des poudres par APS. Par conséquent, il est impossible d'avoir recours aux techniques de compaction de poudre classiques, au risque de dégrader le renfort fibreux et de diminuer les performances mécaniques du composite.

De plus, des études antérieures réalisées sur des crus de poudre ont montré que les différents paramètres du procédé APS n'ont pas d'influence significative sur le taux de compaction (4bar/Pa ; 4bar/vide ; Pa/vide). Le taux de compaction mesuré est de l'ordre de 50%.

La réaction SHS conduisant à la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ nécessite la contribution de la phase gazeuse. La pression joue alors un rôle déterminant dans la composition du matériau synthétisé, puisqu'elle agit principalement sur l'activité chimique du gaz. D'après la littérature, la pression optimale doit être comprise entre 20 et 30bar pour que la quantité de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ formé soit la plus élevée possible [Pradeille, 06] [Li, 12].

Dans cette étude, la synthèse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est effectuée sous des pressions totales de 10, 20 et 30bar de diazote.

Expérimentalement, l'usage d'une pression élevée se traduit par une inertie plus forte du système. Il faut davantage d'énergie, et donc une intensité électrique plus élevée, pour atteindre la température de réaction. Le dispositif de refroidissement par eau des électrodes étant limité, les pressions supérieures à 30bar ne seront pas étudiées puisqu'elles nécessiteraient une intensité trop élevée.

Généralement, les réactions SHS sont amorcées par une application locale d'énergie. Cela peut être, par exemple, le passage d'un courant dans un filament disposé en périphérie de la poudre compactée, le chauffage par micro-ondes ou par laser ...

Il est également possible d'augmenter la température d'un four de traitement thermique jusqu'à une valeur critique d'amorçage de la réaction. Dans ce cas, la rampe de montée en température est primordiale afin de fournir suffisamment d'énergie au système et initier la réaction. La nitruration sous pression d'un mélange Si/SiO₂ met en compétition deux réactions chimiques, à savoir la formation de nitrure de silicium et d'oxynitrure de silicium, dépendantes de la rampe de montée en température.

Ainsi, les vitesses de montée en température étudiées dans ce travail de thèse sont comprises entre 50 et 300°C/min.

III.1.2/ Paramètres matériaux

Les études sont réalisées avec deux types de préformes fibreuses, présentant des porosités initiales différentes, respectivement de 53% et 35%. Cet écart s'explique par l'épaisseur de la couche de consolidation SiC déposée par CVI, de l'ordre d'un micromètre dans un cas, et comprise entre deux et cinq micromètres dans l'autre.

Dans le cas où l'épaisseur de la couche de consolidation est de l'ordre de cinq micromètres, la plus grande contribution du procédé CVI au matériau final est bénéfique en termes de densification du matériau après procédé SHS, puisque le taux de porosité à combler est dès le départ moins élevé. Cependant, comme la proportion de carbure de silicium augmente, le réseau fibreux est plus compartimenté, freinant et rendant plus difficile la propagation de la réaction. De plus, le carbure de silicium jouant le rôle de diluant et d'absorbant thermique, la réaction risque d'être affaiblie.

Il est en effet connu que pour atténuer l'exothermie de la réaction, il est possible d'ajouter un diluant thermique au sein du mélange réactif, sous forme de poudres par exemple (Si_3N_4 , SiC, ...).

Pour que la réaction SHS conduisant à la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ s'initie, il est nécessaire que le silicium et le diazote réagissent avec la silice. Cette silice peut être apportée sous forme d'une poudre, mise en suspension avec le silicium dans le bon rapport stœchiométrique de l'équation bilan de la réaction. Dans ce cas, le rapport molaire Si/SiO₂ est proche de 3.

Il est toutefois envisageable d'apporter cette silice, non plus sous forme de poudre, mais en insérant une étape d'oxydation de la poudre de silicium, préalablement introduite dans la porosité d'une préforme fibreuse.

En effet, en ajustant le traitement thermique d'oxydation, il est alors possible d'atteindre un rapport Si/SiO₂ favorable au bon rendement de réaction. L'imprégnation de poudres par le procédé APS permet de combler environ 50% de la porosité initiale d'une préforme fibreuse. Cependant, pour un matériau présentant une porosité initiale de l'ordre de 53%, et en prenant en compte que la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ n'engendre pas d'augmentation de volume significative (+3% en volume), la valeur de la porosité finale du composite demeure élevée. La transformation du silicium en silice s'accompagne d'une augmentation de volume, il est alors possible de combler davantage la porosité avant le traitement SHS, et par conséquent, d'atteindre une porosité résiduelle finale plus faible.

III.1.3/ Protocole expérimental

La préparation de la suspension, ainsi que son mode de stabilisation, sont décrits dans le chapitre II, seuls le rapport Si/SiO₂ et la charge volumique peuvent varier.

En effet, sans traitement d'oxydation préalable du silicium (à ne pas confondre avec le traitement partiel d'oxydation dans le but d'augmenter la mouillabilité du silicium dans l'eau), le mélange Si/SiO₂ est caractérisé par un rapport molaire de 3, soit un rapport massique de 1,4.

Dans le cas où une partie de la silice est apportée par l'oxydation du silicium, la valeur du rapport molaire Si/SiO₂ peut être augmentée jusqu'à 75. La suspension est alors constituée exclusivement de silicium.

Le traitement d'oxydation est effectué après l'étape d'APS, dans un four tubulaire et sous air ambiant.

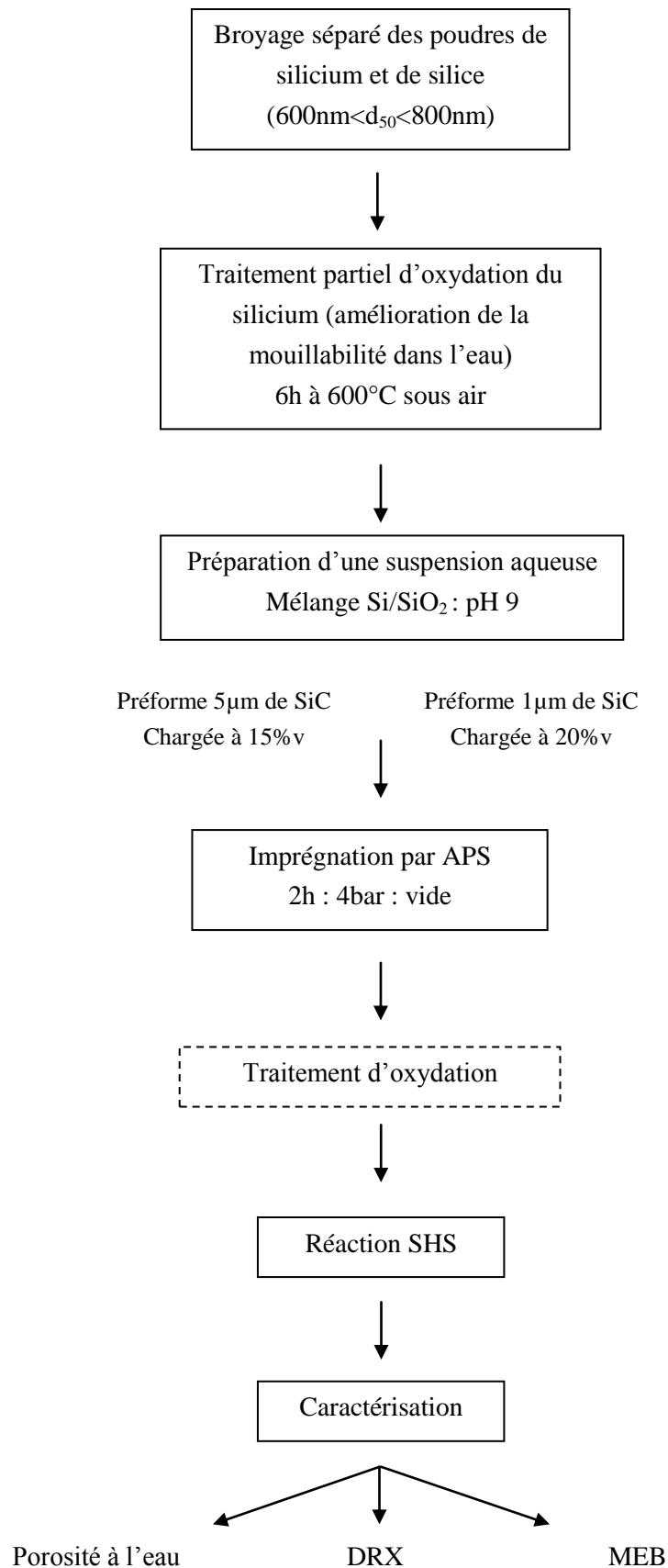
La charge volumique de la suspension dépend de la préforme à imprégner. Expérimentalement, les rendements les plus faibles ont été obtenus sur les préformes ayant une couche de consolidation de 5µm, imprégnées par une suspension chargée à 20% en volume. Pour atteindre à nouveau des rendements de l'ordre de 50% de remplissage de la porosité initiale, la viscosité de la suspension a été diminuée en abaissant la charge volumique à 15%.

Les paramètres expérimentaux les plus importants pour la synthèse de Si₂N₂O par réaction SHS étant la vitesse de montée en température et la pression, le protocole expérimental est le suivant :

- mise sous vide du réacteur pendant une demi-heure ;
- trois cycles de purge sous diazote ;
- mise sous pression de diazote ;
- rampe de montée en température contrôlée jusqu'à 1450°C ;
- palier de dix minutes à 1430°C ;
- rampe de descente en température contrôlée jusqu'à la température ambiante.

La pression totale du gaz varie au cours du temps en fonction de la dilatation thermique. Les élaborations étant effectuées en mode statique (pas de circulation de gaz), les pressions de remplissage à l'ambiante ont donc été calibrées pour atteindre les dix, vingt ou trente bars lors du palier en température. La température du matériau est enregistrée en fonction du temps.

La porosité ouverte des échantillons est déterminée par la méthode d'immersion dans l'eau. La composition et la microstructure de la matrice sont respectivement caractérisées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage.



III.1.4/ Détermination de la composition massique par DRX

Le protocole d'acquisition des diffractogrammes est décrit au chapitre II. Une acquisition longue est réalisée sur un domaine angulaire réduit. Seuls les pics correspondants aux phases matricielles sont présents. La Figure III. 1 montre un exemple de diagramme de diffraction caractéristique.

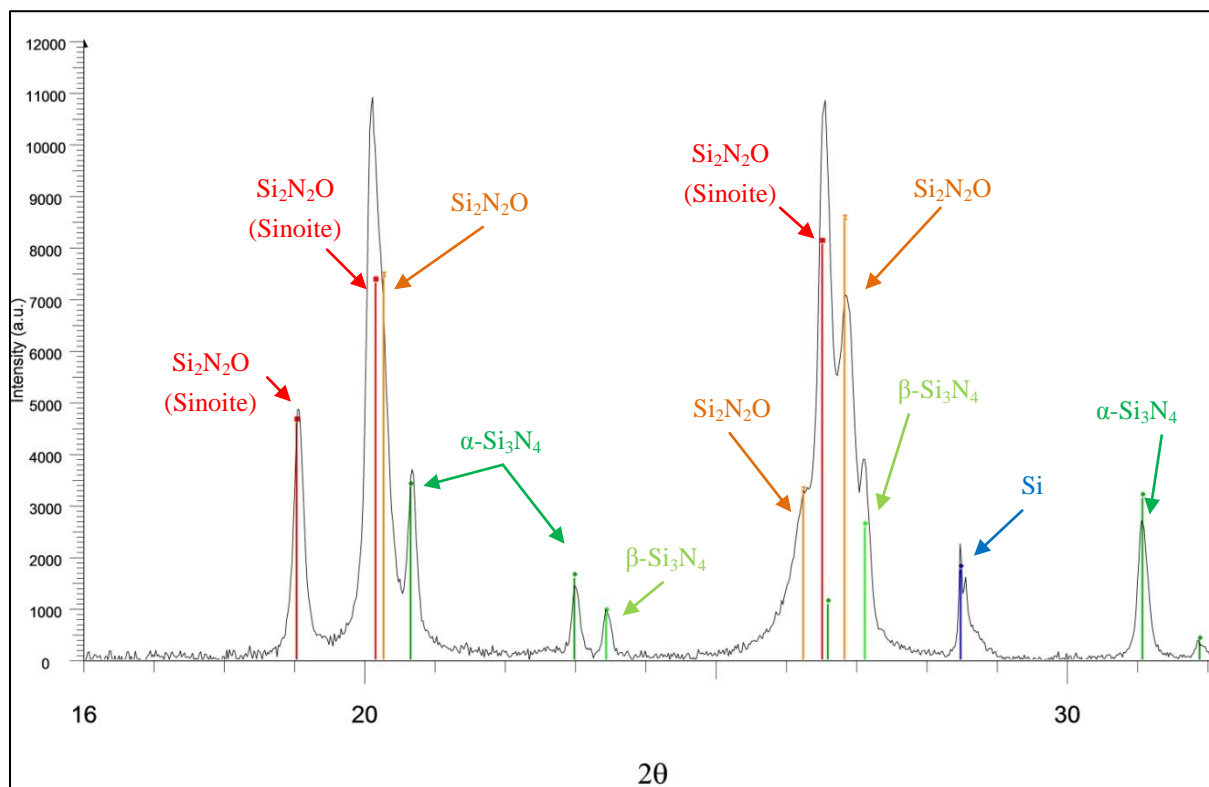


Figure III. 1 : Exemple d'un diagramme de diffraction pour la quantification matricielle

En plus du silicium et du nitrure de silicium sous les formes alpha et beta, deux formes d'oxynitrure de silicium sont présentes et ont été indexées.

La première, en rouge sur la Figure III. 1, correspond à la forme cristalline la plus connue d'oxynitrure de silicium, la phase « sinoite ».

La structure de la seconde forme, en orange sur la Figure III. 1, a été déterminée à partir d'une phase Si-Al-O-N, car elle était absente de la base de données utilisée.

En effet, lors de l'indexation des pics, il subsistait une phase cristalline qui n'était pas prise en compte dans la quantification, et dont les proportions massiques étaient trop élevées pour constituer une éventuelle pollution ou pour être négligées.

Une recherche plus étendue a donc été effectuée avec des éléments autres que Si, O, N. La structure de Si_{1,8}Al_{0,2}O_{1,2}N_{1,8}, décrite dans la fiche n° 00-052-1477 et issue d'une publication de Bowden [Bowden, 98], a permis d'indexer tous les pics manquants, mais avec un léger décalage. Il s'agit d'une phase dont la composition se rapproche de Si₂N₂O, mais comportant de l'aluminium.

L'aluminium étant absent du procédé d'élaboration, de la préparation des poudres jusqu'au traitement thermique, y compris dans la préparation des échantillons, l'hypothèse d'une phase isostructurale à

$\text{Si}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,8}$ mais dépourvue d'aluminium a donc été formulée. D'après la stœchiométrie de cette phase, la quantité massique élémentaire d'aluminium est d'environ 4%.

Pour confirmer l'absence d'aluminium, une analyse par microsonde de Castaing a été effectuée pour déterminer la composition élémentaire massique de la matrice au sein d'une préforme, dans le but d'être comparée à celle issue de la quantification DRX.

L'analyse élémentaire est réalisée sur une distance de 20 μm dans la matrice, avec un point tous les micromètres (Figure III. 2).

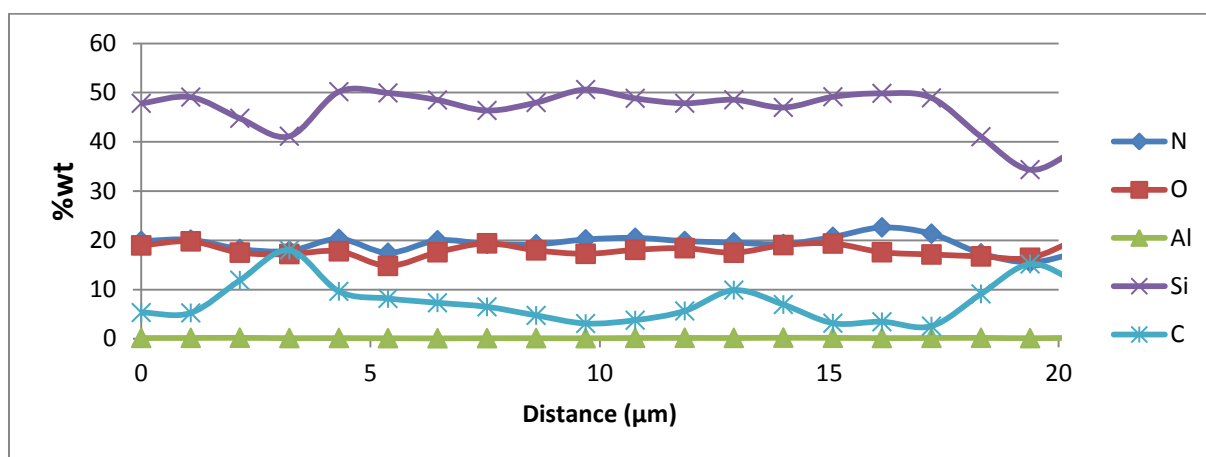


Figure III. 2 : Analyse élémentaire de la matrice réalisée par microsonde de Castaing

La matrice étant, à ce stade, relativement microporeuse, le carbone détecté appartient à la résine d'enrobage (composée de 80% en masse de carbone et 20% en masse d'oxygène). L'oxygène est par conséquent légèrement surestimé par rapport au taux réel dans la matrice.

L'aluminium, en vert sur la courbe, est situé en dessous de seuil de détection de la sonde, soit inférieur à 0,2% en masse.

Les quantifications élémentaires par microsonde de Castaing ont été re-normalisées en prenant en compte le taux de carbone et d'oxygène de la résine d'enrobage, puis comparées avec les résultats de quantification issus de l'analyse DRX (Tableau III. 1).

Atome	DRX	Microsonde de Castaing
Si (%m)	61	57
O (%m)	26	23
N (%m)	13	16

Tableau III. 1 : Quantifications élémentaires issues des données DRX et microsonde de Castaing

Ces résultats confirment qu'il n'y a pas d'aluminium dans le matériau et que, par conséquent, la phase recherchée n'en comporte pas non plus.

De surcroît, la publication de Bowden mentionne que l'aluminium et l'oxygène sont respectivement substitués sur les sites du silicium et de l'azote. Il n'y a donc pas de substitution de Al/O, ni de substitution de N/O.

Une nouvelle structure de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, différente de la phase sinoite, et de groupe d'espace Bba2, a donc été simulée.

Le Tableau III. 2 compare les structures et les paramètres de maille des différentes phases.

	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (sinoite)	$\text{Si}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,8}$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (simulé)
Groupe d'espace	Cmc2 ₁	Bba2	Bba2
a	8,8749	8,8488	8,8102
b	5,5003	5,3752	5,3698
c	4,8560	4,8355	4,8355

Tableau III. 2 : Groupe d'espace et paramètres de maille des différentes phases

Dans le but de valider la présence de cette seconde phase de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, un traitement SHS a été effectué sur un cru de poudre, obtenu par APS. L'analyse DRX a pu être menée sur un domaine angulaire étendu puisque le carbure de silicium provenant de la préforme fibreuse était absent.

Le diffractogramme a été ajusté par la méthode de Rietveld sur le logiciel FULLPROF, à partir de la structure cristalline de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ simulée (Figure III. 3).

Cette méthode est une méthode dite « sans étalon » consistant à simuler un diffractogramme à partir du modèle cristallographique d'une phase, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental.

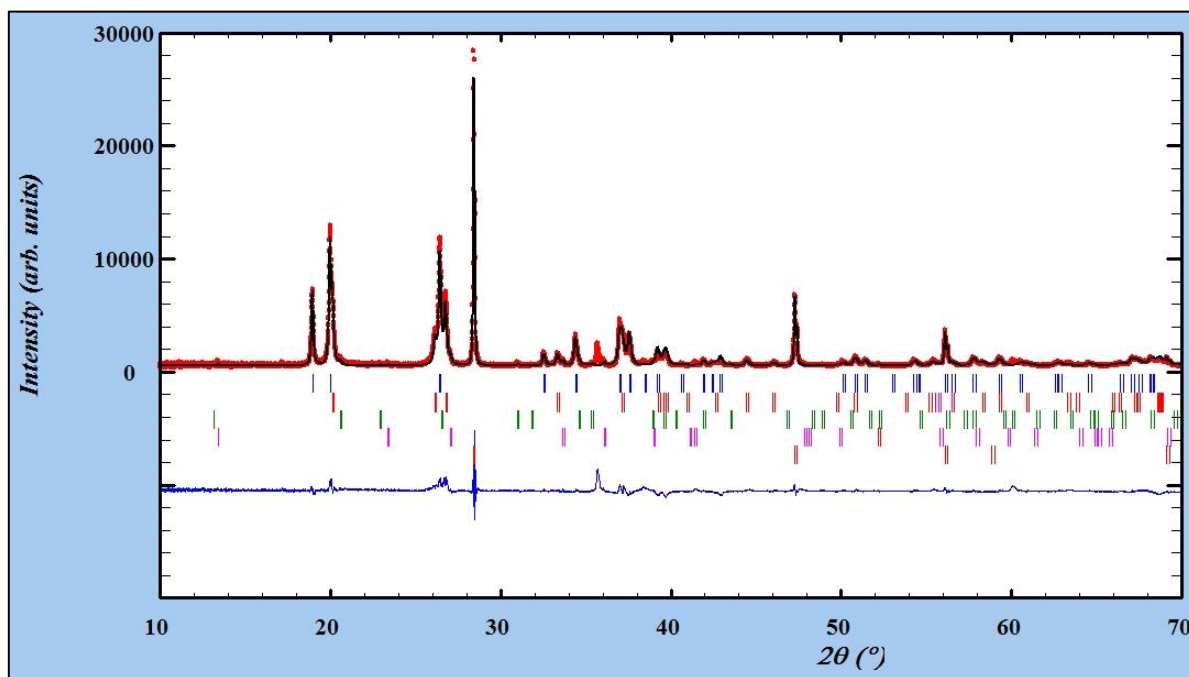


Figure III. 3 : Ajustement Rietveld de la nouvelle structure $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (Bba2) sur un diagramme de diffraction issu d'un cru de poudre traité par procédé SHS.

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs d'accord qui déterminent la qualité du traitement.

Ces facteurs sont les suivants :

- $R_p = 9,5$ (facteur de fiabilité) ;
- $R_{wp} = 13$ (facteur de fiabilité pondéré) ;
- $R_{exp} = 3,2$ (facteur lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques) ;
- $\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp})^2 = 16,7$.

La valeur de ces paramètres statistiques démontre que l'ajustement est correct, c'est-à-dire qu'il y a une bonne corrélation entre la phase expérimentale et la phase simulée.

L'hypothèse d'une phase d'oxynitride de silicium présente dans la matrice du matériau, et de structure différente de la phase sinoite, est donc validée.

III.2/ Influence de la pression gazeuse

III.2.1 / Thermogrammes et réactivité

Toutes les matrices réalisées dans ce paragraphe ont été obtenues dans une préforme consolidée avec une couche de consolidation d'un micromètre d'épaisseur.

La réactivité du système est fonction de la pression du gaz. La température de la préforme enregistrée au cours du temps (thermogramme) permet de voir la forme et l'amplitude du pic d'exothermie engendrée par la réaction SHS (Figure III. 4).

Les thermogrammes sont constitués de trois parties distinctes : une première partie linéaire correspondante à la montée en température de la préforme suivant la rampe imposée, une deuxième partie correspondant au pic exothermique, et enfin, une troisième partie correspondant à la reprise de la régulation thermique jusqu'à la température de palier.

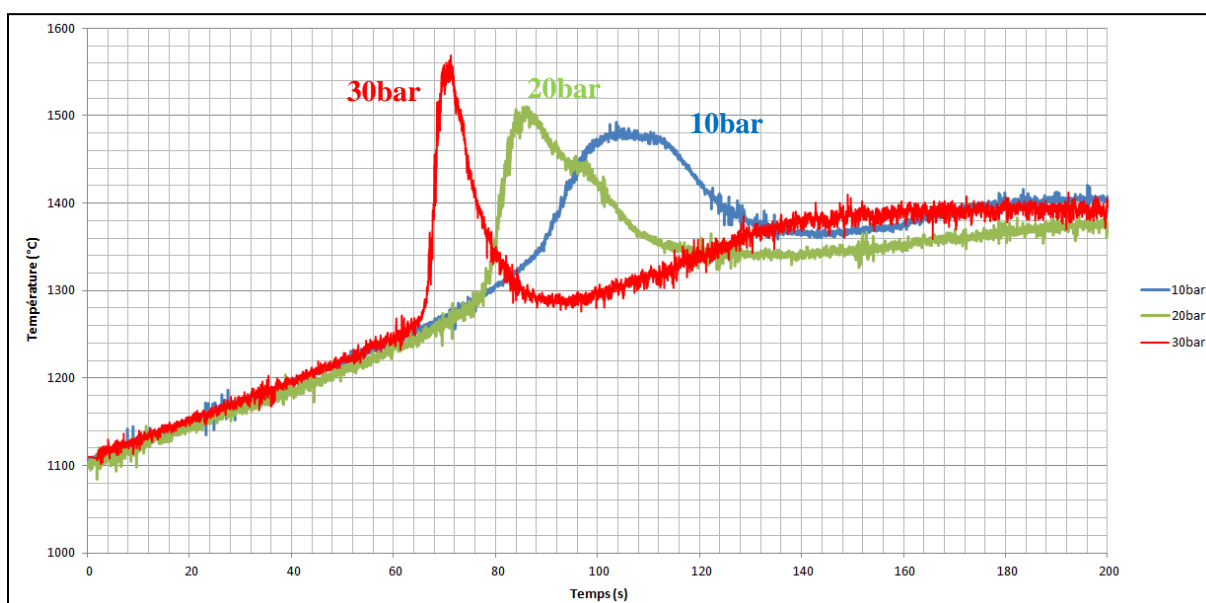


Figure III. 4 : Thermogrammes enregistrés sur des préformes consolidées par 1µm de SiC en fonction de la pression pour une vitesse de montée en température de 150°C/min
Rouge 30bar ; Vert 20bar ; Bleu 10bar

Ces thermogrammes mettent en évidence trois phénomènes (Tableau III. 3) :

1/ Plus la pression est élevée, plus la température d'amorçage de la réaction SHS est faible. À 30bar, la réaction débute à environ 1260°C alors qu'à 10bar, elle débute à environ 1340°C.

2/ L'amplitude du pic est proportionnelle à la pression du gaz. L'écart de température engendré par la réaction à 10bar est de l'ordre de 150°C et la température maximale atteinte est de 1485°C. Cet écart de température est d'environ 300°C à 30bar, avec une température maximale atteinte de 1560°C.

3/ Plus la pression est élevée, plus la réaction est vive et rapide. L'exothermie est mesurée pendant environ 50 secondes à 10bar, et seulement pendant une vingtaine de secondes à 30bar.

Pression (bar)	Température de début de réaction (°C)	Exothermie (°C)	Durée (sec)
10	1340	150	54
20	1290	220	40
30	1260	300	22

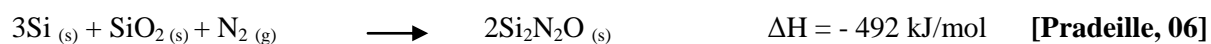
Tableau III. 3 : Température de début de réaction, augmentation de température engendrée par la réaction et durée de l'exothermie en fonction de la pression (valeurs moyennes)

La nature des fibres en carbure de silicium utilisées est un paramètre important à prendre en considération dans l'élaboration d'un composite à matrice céramique par un tel procédé. En effet, les températures atteintes, même pour un temps très bref, dépassent la stabilité thermique des fibres Nicalon et Hi-Nicalon, et risqueraient de dégrader leurs performances mécaniques. Seules les fibres en SiC pur (Hi-Nicalon S) peuvent supporter l'élévation de température induite par la réaction.

Cependant, les fibres céramiques ne sont exposées que très peu de temps à haute température. Il s'agit du principal intérêt de ce procédé d'élaboration, à savoir une synthèse de matériaux à haute température, parfois à la limite de la stabilité thermique des Hi-Nicalon S, mais dans un temps très court, permettant de limiter l'éventuelle dégradation des performances mécaniques de ces dernières.

III.2.2/ Étude de la composition et de la microstructure de la matrice

La synthèse de l'oxynitrure de silicium par procédé SHS met en concurrence deux réactions chimiques :



La réaction de nitruration du silicium, elle aussi fortement exothermique, débute à une température d'environ 1100°C, soit à une température plus faible que celle conduisant à Si₂N₂O. Ces réactions sont d'autant plus vives que la taille des particules est faible.

La réaction à haute température de la phase gazeuse avec le système Si/SiO₂ est donc complexe et dépend de la pression. En effet, en augmentant la pression d'azote, l'activité chimique de l'azote augmente également.

Les résultats de quantification des différentes phases présentes dans la matrice en fonction de la pression sont présentés dans le graphique ci-après (Figure III. 5). Les matériaux ont été élaborés avec une rampe de montée en température de 150°C/min.

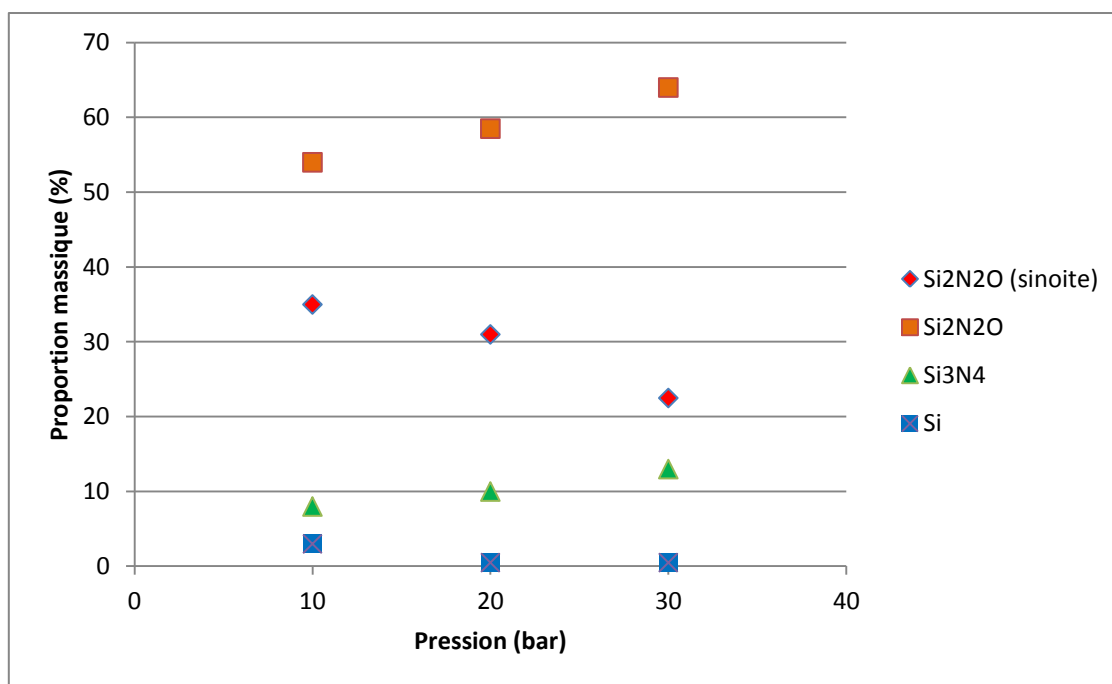


Figure III. 5 : Proportions massiques des phases matricielles en fonction de la pression

Ces résultats montrent que la matrice est composée à plus de 80% en masse d'oxynitride de silicium, quelle que soit la pression. L'objectif de synthèse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ par procédé SHS dans les porosités d'une préforme fibreuse est atteint.

La proportion de silicium résiduel est inférieure à 3% en masse. Cette dernière a tendance à diminuer quand la pression augmente, démontrant que le rendement de conversion de la réaction est satisfaisant. La proportion de Si_3N_4 (majorité de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) augmente avec la pression.

La pression a principalement une influence sur la proportion des deux formes polymorphiques de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (groupe d'espace $\text{Cmc}2_1$ et $\text{Bba}2$). $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de structure $\text{Bba}2$ est majoritaire dans tout le domaine paramétrique étudié et sa proportion augmente avec la pression.

D'après la littérature, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de structure $\text{Bba}2$ constitue une phase dite « basse température » alors que $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de structure $\text{Cmc}2_1$ constitue la phase stable en température [Bowden, 98] [Mikami, 07]. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de structure $\text{Bba}2$ s'apparente donc à une phase métastable dont la formation est favorisée par la pression et la forte élévation de température dans un temps court.

III.2.2.1/ Élaboration sous 10bar

Les clichés MEB ci-après (Figure III. 6) sont caractéristiques d'une élaboration sous 10bar de diazote. La matrice présente de larges fissures, pouvant être induites par la rapide montée en température de la préforme ($200^\circ\text{C}/\text{min}$). Or, lorsque la température atteint celle de la fusion du silicium, ce dernier percole dans le réseau de fissures. Certaines zones de la matrice se retrouvent déficitaires en silicium et sont donc relativement poreuses.

De plus, malgré des temps de palier d'une heure, le silicium résiduel ne réagit pas totalement avec le diazote. La germination de cristaux de Si_3N_4 est néanmoins visible, correspondant aux zones grises à l'intérieur du silicium (zones blanches) (Figure III. 6).

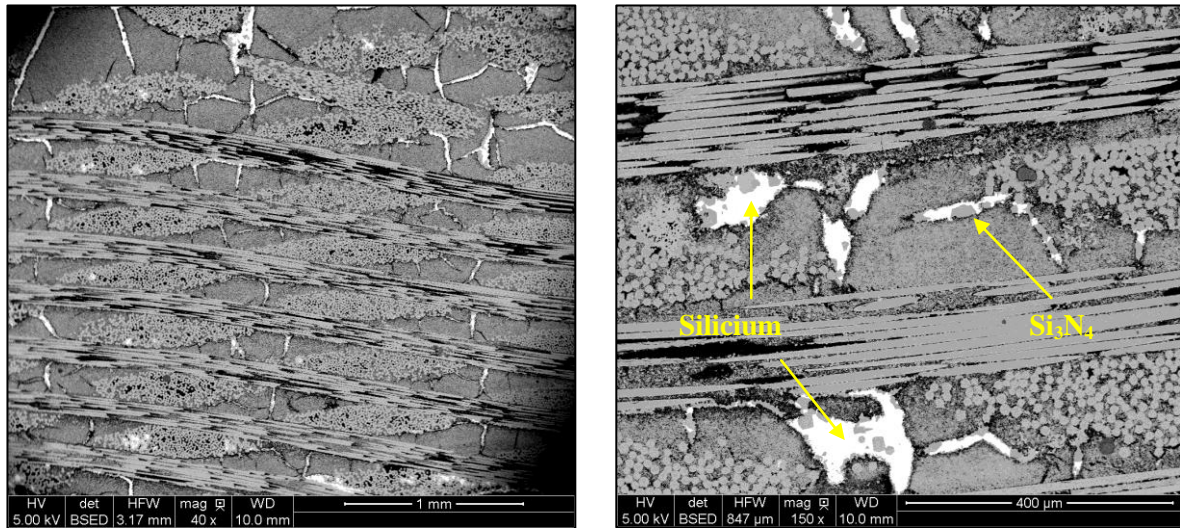


Figure III. 6 : Clichés MEB à différents grossissements d'un matériau élaboré par SHS sous 10 bar de diazote.

La quantification DRX indique la présence du silicium avec une teneur d'environ 3% en masse, ce qui semble peu si l'on se réfère aux clichés MEB. En effet, la taille du faisceau de rayons X est de l'ordre du millimètre carré, et suivant le positionnement de la préforme au cours de l'acquisition, il est possible d'analyser des zones matricielles dans lesquelles la quantité de silicium est moins élevée que d'autres. Par conséquent, il est important de combiner les analyses DRX avec une analyse microstructurale au MEB, dans le but de vérifier la présence de silicium résiduel dans la matrice.

La Figure III. 7 révèle que la matrice est relativement microporeuse mais néanmoins continue et liée. L'analyse DRX indique que la taille des cristallites de ces deux phases est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

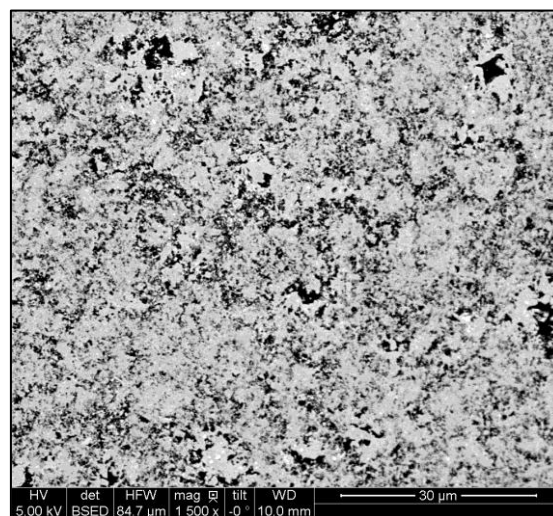


Figure III. 7 : Cliché MEB de la matrice synthétisée par SHS sous 10 bar de diazote

La porosité résiduelle des matériaux est comprise entre 21 et 23%, pour des préformes ayant une porosité initiale de 53% (consolidation SiC d'un micromètre d'épaisseur).

III.2.2.2/ Élaboration sous 20bar

Sous 20bar de pression totale, le phénomène de percolation du silicium est perceptible dans certaines fissures mais reste toutefois moins marqué que dans le cas précédent, le silicium libre étant surtout présent à proximité des fils (Figure III. 8).

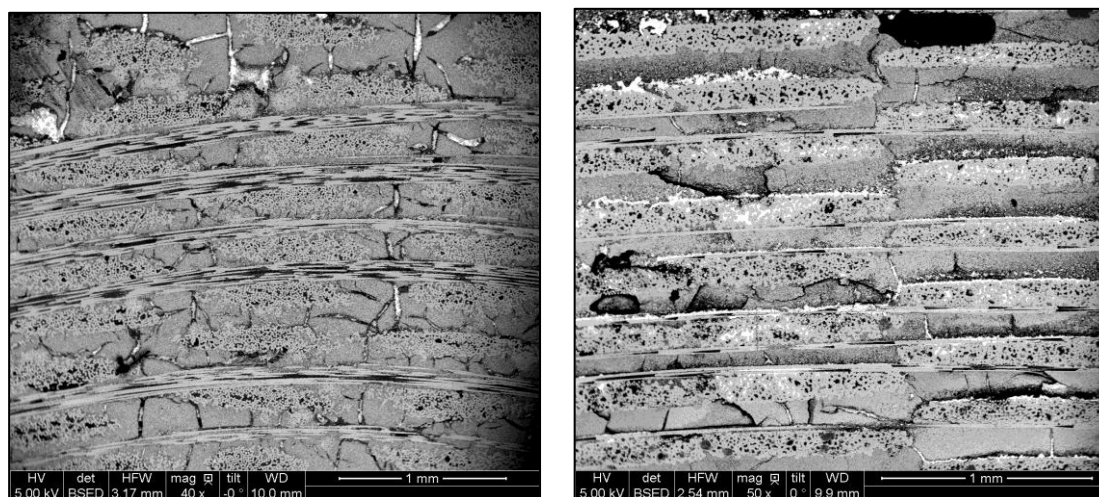


Figure III. 8 : A gauche, préforme avec un micromètre d'épaisseur de consolidation et à droite, préforme avec cinq micromètres

III.2.2.3/ Élaboration sous 30bar

L'analyse des matrices élaborées sous 30bar de pression montre que ces dernières sont similaires à celles élaborées sous 20bar.

La percolation du silicium est toujours visible et malgré une forte exothermie engendrée par la réaction à cette pression, les fibres et les consolidations sont intactes (Figure III. 9).

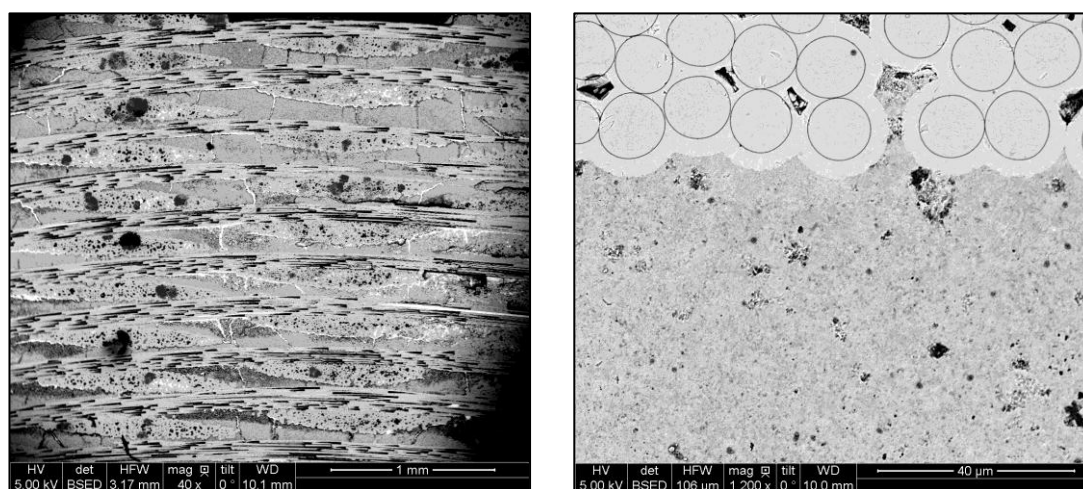


Figure III. 9 : Clichés MEB à différents grossissements d'un matériau élaboré par SHS sous 30bar de pression

III.3/ Influence de la vitesse de montée en température

III.3.1/ Microstructure

Lorsque la vitesse de montée en température est inférieure à 100°C/min, la matrice n'est pas liée, et des grains n'ayant pas réagi sont visibles après le traitement thermique. La matrice comporte de nombreuses zones hétérogènes (Figure III. 10).

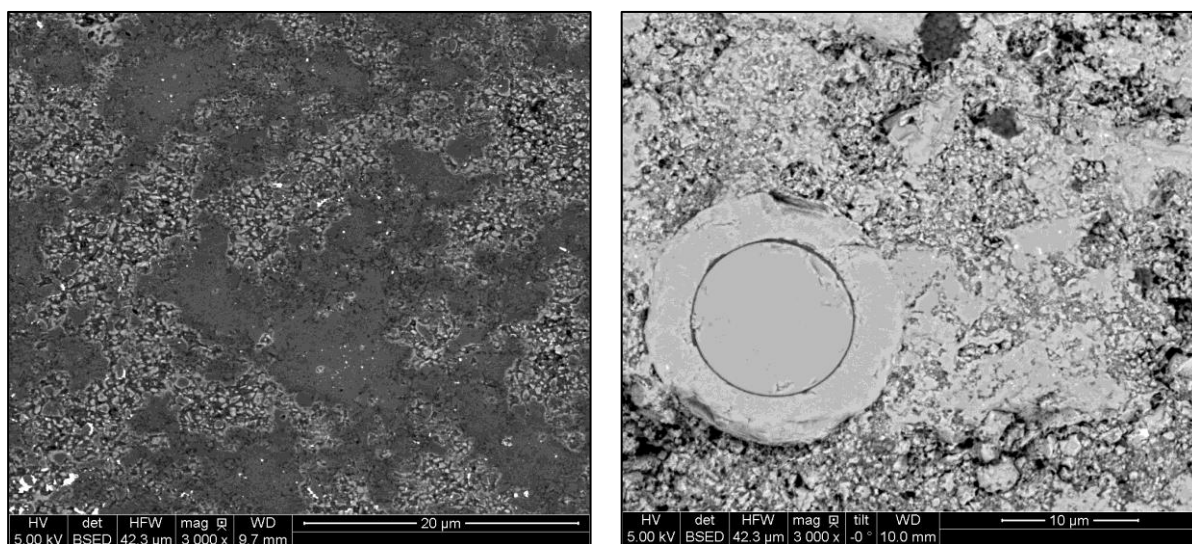


Figure III. 10 : Microstructures de la matrice synthétisée avec une vitesse de montée en température comprise entre 50°C/min et 100°C/min (épaisseur de consolidation de 1µm à gauche et de 5µm à droite)

En revanche, la matrice apparaît plus homogène et semble être davantage liée lorsque la vitesse de montée en température est supérieure à 100°C/min. Aucun grain n'est discernable en microscopie électronique à balayage et la matrice semble parfaitement homogène (Figure III. 11).

Aucune différence n'est perceptible concernant la microstructure entre un matériau élaboré à 150°C/min et un matériau élaboré à 300°C/min, l'amorçage de la réaction est sensiblement le même.

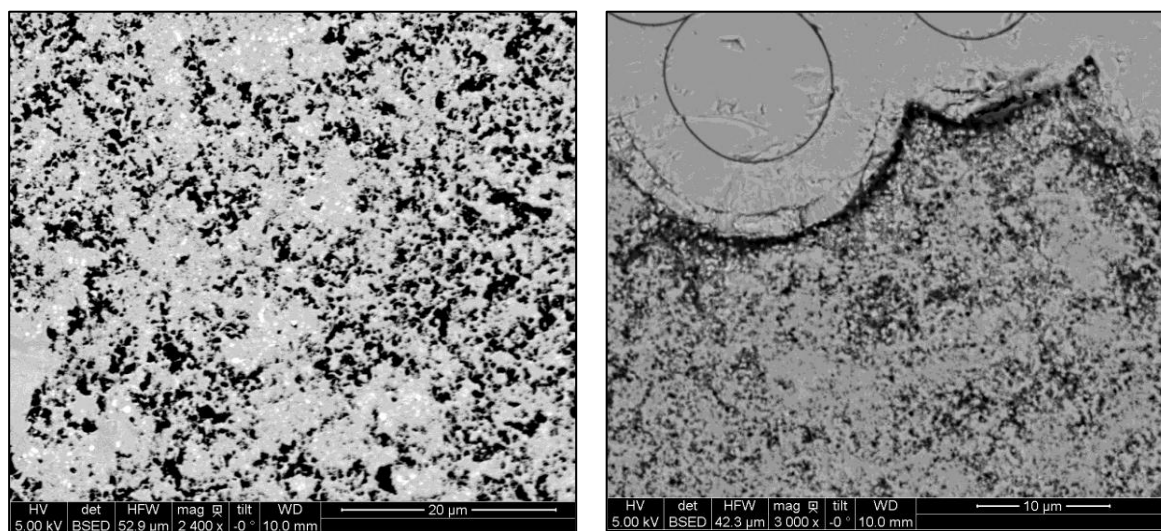


Figure III. 11 : Microstructures de la matrice synthétisée avec une vitesse de montée en température supérieure à 100°C/min (épaisseur de consolidation de 1µm à gauche et de 5µm à droite)

Cette différence de microstructure suivant la vitesse de montée en température peut s'expliquer de la manière suivante : dans le système réactif Si/SiO₂/N₂, la réaction de nitruration du silicium, en compétition avec la réaction SHS permettant de synthétiser Si₂N₂O, débute à une température inférieure à celle nécessaire pour amorcer la seconde, respectivement de l'ordre de 1100°C et 1420°C. Ainsi, plus la durée requise pour atteindre la température d'amorçage de la réaction SHS est élevée, plus Si se transforme en Si₃N₄, ce qui modifie le rapport molaire Si/SiO₂ de la suspension. Ce déficit en silicium affecte le rendement de la réaction SHS.

Une faible vitesse de montée en température favorise donc la formation du nitrure de silicium, au détriment de la formation de l'oxynitrure de silicium. La réaction SHS n'est pas totale et certaines zones ne réagissent pas. Cela pose problème d'un point de vue microstructural, puisque la matrice n'est pas formée de manière homogène dans les porosités de la préforme fibreuse.

III.3.2/ Composition de la matrice

La Figure III. 12 représente les teneurs massiques de la matrice en Si₃N₄ et Si₂N₂O en fonction de la vitesse de montée en température, comprise entre 50°C/min et 300°C, et pour des pressions de 10, 20 et 30bar.

Sous une pression de 10bar, la teneur maximale en Si₂N₂O d'environ 85% en masse, est obtenue pour une vitesse de montée en température de 200°C/min. Cette dernière diminue pour une vitesse de montée en température de 300°C/min. Lorsque la vitesse de montée en température est inférieure à 100°C/min, la teneur en Si₃N₄ est supérieure ou égale à 20% en masse.

Lorsque la pression augmente, l'existence d'une vitesse de montée en température particulière, pour laquelle la formation de Si₂N₂O est prépondérante par rapport à celle de Si₃N₄, est clairement établie. En effet, en dessous de 100°C/min, la matrice est essentiellement constituée de Si₃N₄ alors qu'au dessus de 100°C/min, elle est majoritairement composée de Si₂N₂O.

Cette vitesse limite de montée en température est d'autant plus marquée que la pression est élevée. Pour une pression de 20bar, la teneur maximale en Si₂N₂O, d'environ 95% en masse, est obtenue pour une vitesse de montée en température de 200°C/min. A l'instar d'une pression de 10bar, cette teneur semble diminuer pour des vitesses de montée en température plus élevées. Pour une pression de 30bar, le teneur massique en oxynitrure de silicium augmente avec la vitesse de montée en température. Cette dernière est de l'ordre de 85% en masse pour une vitesse de montée en température de 300°C/min.

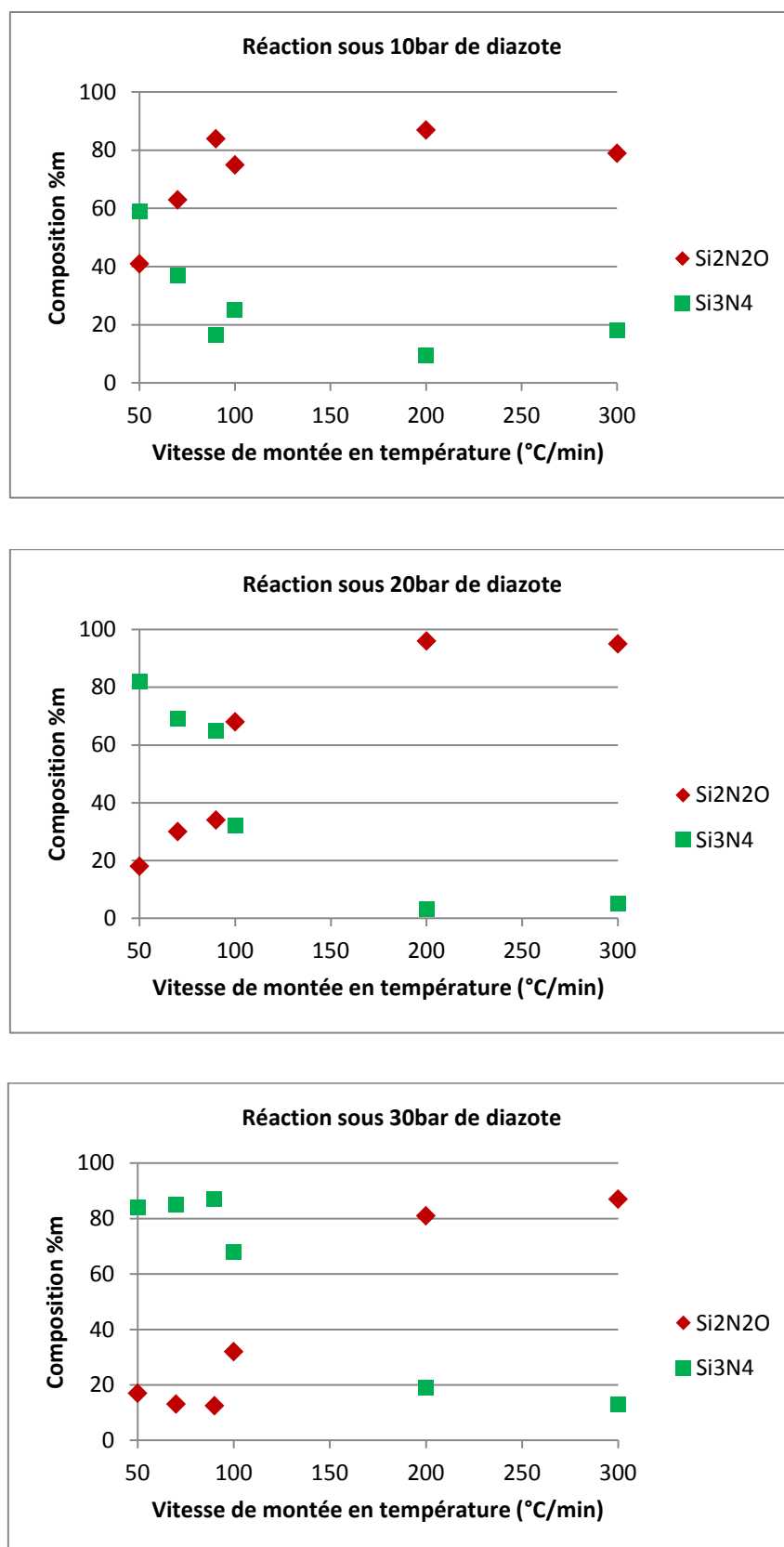


Figure III. 12 : Composition massique de la matrice en fonction de la vitesse de montée en température pour une pression de 10, 20 et 30bar

III.4/ Influence de l'épaisseur de la couche de consolidation

III.4.1/ Exothermie mesurée

Des thermogrammes ont été enregistrés sur des préformes constituées de fibres revêtues d'une couche de consolidation SiC d'un micromètre d'épaisseur et de cinq micromètres d'épaisseur (Figure III. 13). Les deux matériaux ont été élaborés sous une pression identique de 30bar.

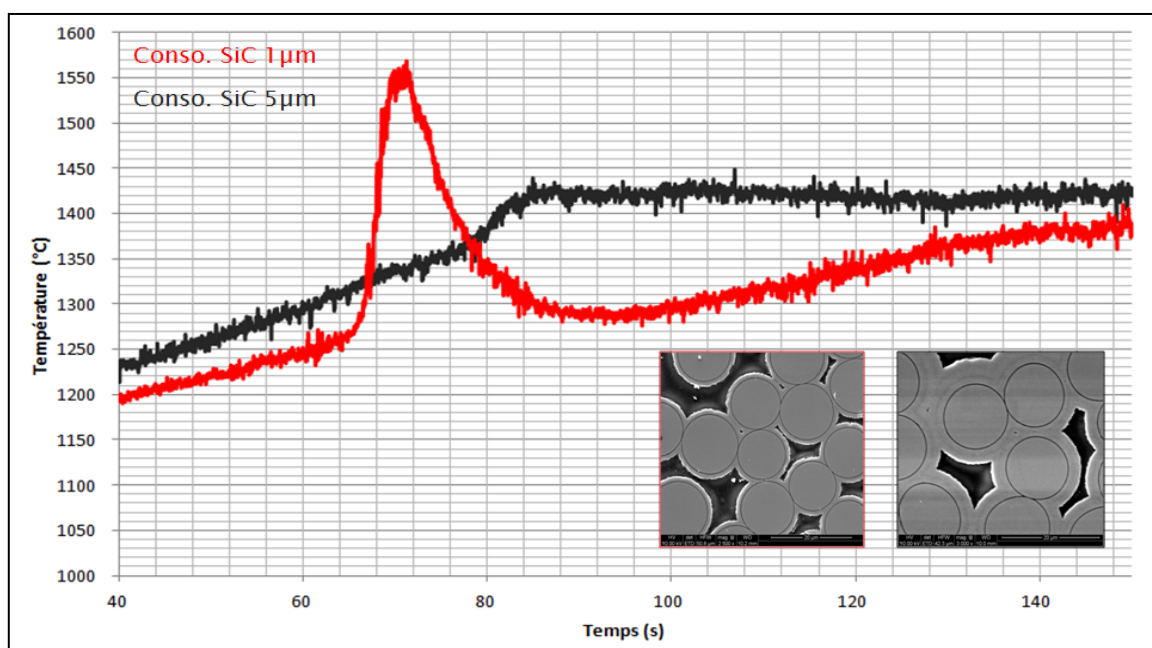


Figure III. 13 : Thermogrammes enregistrés pour des préforme constituées de fibres revêtues d'une couche de consolidation SiC d'un micromètre d'épaisseur (en rouge) et de cinq micromètres d'épaisseur (en noir), pour un même traitement thermique

Lorsque les fibres sont revêtues d'une couche de consolidation SiC d'un micromètre d'épaisseur, l'exothermie est clairement visible sur le thermogramme et identique à celle présentée dans la Figure III. 4 sous une pression de 30bar.

En revanche, pour le second matériau, le profil du thermogramme est différent du premier. En effet, une faible exothermie est détectée et l'initiation de la réaction s'effectue à environ 1360°C.

Le carbure de silicium présent en quantité plus élevée dans le matériau implique une porosité initiale plus faible et, par conséquent, une quantité de poudres réactives introduite dans les porosités également plus faible.

De plus, le SiC de la couche de consolidation, en tant que charge inerte et absorbant thermique, va jouer le rôle de barrière thermique, limitant alors l'élévation de la température induite par la réaction SHS.

Cet aspect est favorable puisque les fibres sont davantage protégées et donc soumises à une élévation de température de plus faible amplitude.

III.4.2/ Composition et microstructure

Les quantifications des phases matricielles des préformes consolidées par 5 μ m de SiC sont reportées sous forme de graphiques dans la Figure III. 14. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus pour les préformes consolidées par 1 μ m de SiC.

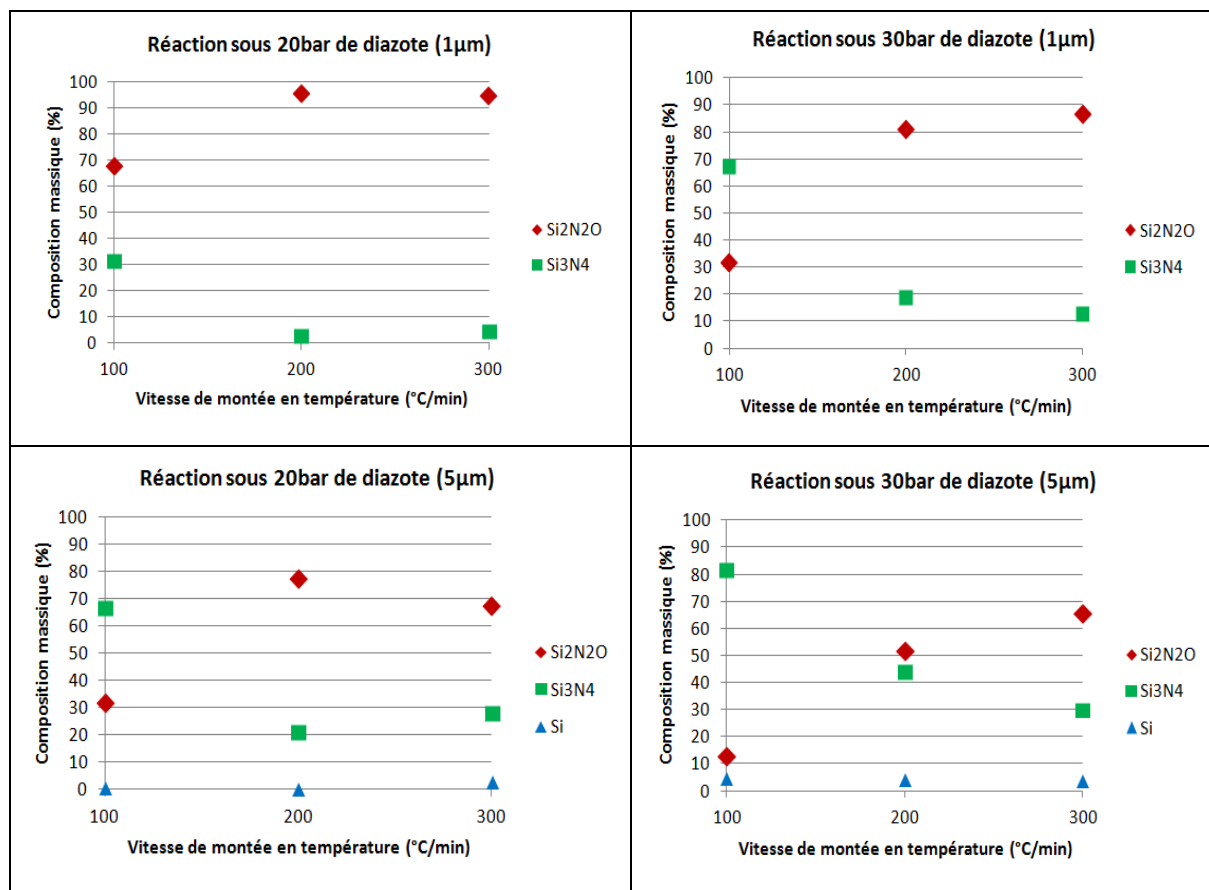


Figure III. 14 : Comparaison des quantifications des phases matricielles selon l'épaisseur de la couche de consolidation SiC, en haut 1 μ m et en bas 5 μ m

Le taux d'oxynitride de silicium obtenu dans les préformes consolidées par 5 μ m de SiC est plus faible que dans les préformes consolidées par 1 μ m : sous 20bar de pression et pour une vitesse de montée en température de 200°C/min, les taux massiques de Si₂N₂O sont respectivement de 78% et 95%, et les taux de Si₃N₄ de l'ordre de 20% et 4%.

A pression égale, la composition de la matrice suit la même évolution pour les deux types de matériaux en fonction de la vitesse de montée en température : le taux de Si₂N₂O passe par un maximum à 200°C/min sous une pression de 20bar, alors qu'il augmente continûment sous une pression de 30bar.

La quantité de silicium résiduel semble plus élevée dans les préformes consolidées par 5 μ m de carbure de silicium, et particulièrement lorsque la synthèse est réalisée sous 30bar de pression totale. La proportion de silicium résiduel est comprise entre 4 et 5% en masse, alors qu'elle est inférieure à 1% en masse pour les préformes consolidées par 1 μ m de carbure de silicium.

Pour les mêmes conditions d'élaboration, la matrice présente un aspect différent selon le type de préforme utilisé (Figure III. 15). La matrice obtenue dans le cas des premières préformes (1 μ m SiC) se révèle plus microporeuse que dans le second cas (5 μ m SiC).

Lorsque les fibres sont revêtues d'une couche de consolidation SiC d'un micromètre d'épaisseur, les espaces entre chaque fil de la préforme (porosités inter-fils) sont larges, et la porosité intra-fil accessible. En revanche, les préformes dont les fibres sont revêtues d'une consolidation de cinq micromètres d'épaisseur disposent d'un réseau poreux homogène, la porosité intra-fil n'étant quasiment pas accessible par les poudres.

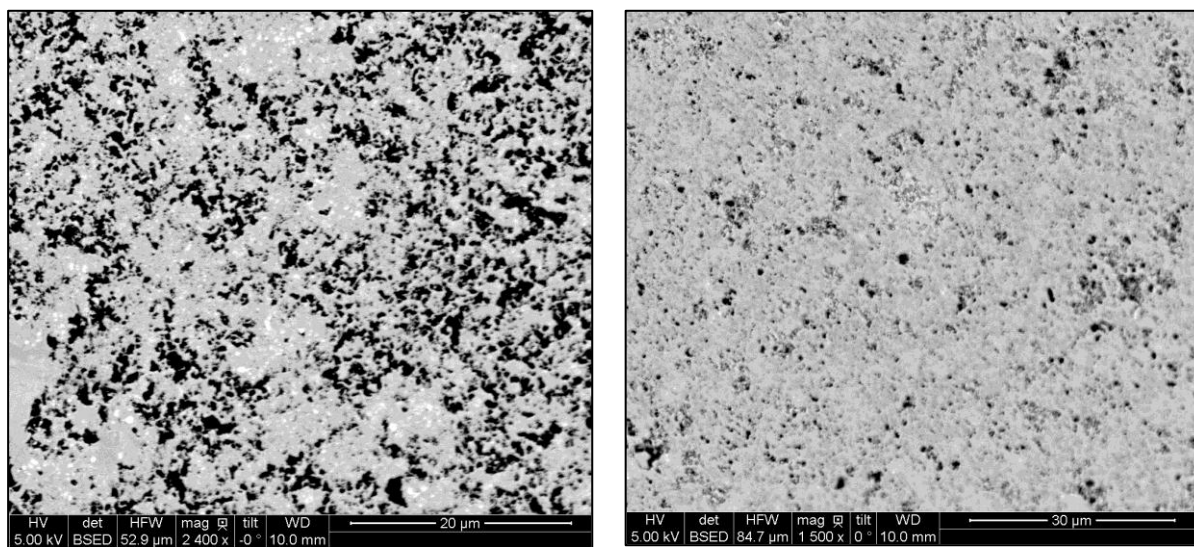


Figure III. 15 : Microstructure de la matrice dans les porosités interfils d'une préforme 1 μ m SiC (à gauche) et 5 μ m SiC (à droite)

La porosité résiduelle des préformes dont les fibres sont revêtues d'une couche de consolidation SiC d'une épaisseur d'un micromètre est comprise entre 21 et 23% (porosité initiale d'environ 53%), et entre 14 et 16% pour les préformes consolidées par cinq micromètres de SiC (porosité initiale d'environ 35%).

III.5/ Apport de la silice par oxydation *in situ* de la poudre de silicium

III.5.1/ Mise au point des traitements d'oxydation

Jusqu'à présent, la silice nécessaire à la réaction chimique était apportée sous forme de poudre : une suspension d'un mélange de silicium et de silice (rapport molaire Si/SiO₂ égale à 3) est d'abord réalisée puis imprégné dans une préforme fibreuse.

Il est possible d'apporter la totalité ou une partie de cette silice, non plus sous forme pulvérulente, mais par oxydation de la poudre de silicium, préalablement introduite dans les porosités de la préforme. Le principal intérêt de cette approche est de pouvoir bénéficier de l'augmentation de volume engendrée par la transformation chimique du silicium en silice. La même quantité de poudre est introduite par procédé APS mais le traitement d'oxydation permet de combler davantage la porosité et, par conséquent, permet également d'aboutir à une densification finale du matériau plus élevée.

Dans le but de mettre au point les traitements d'oxydation, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur de la poudre de silicium possédant un diamètre médian de 0,8µm. La montée en température de 15°C/min est comparable à celle obtenue dans les fours tubulaires utilisés pour les traitements d'oxydation. Les préformes fibreuses étant constituées de fibres en carbure de silicium de dernière génération (Hi-Nicalon S), les températures de palier ont été choisies afin de préserver leurs propriétés.

La Figure III. 16 et la Figure III. 17 présentent respectivement les courbes de prise de masse de la poudre de silicium correspondant à la transformation en silice, à 900°C et 1000°C sous air.

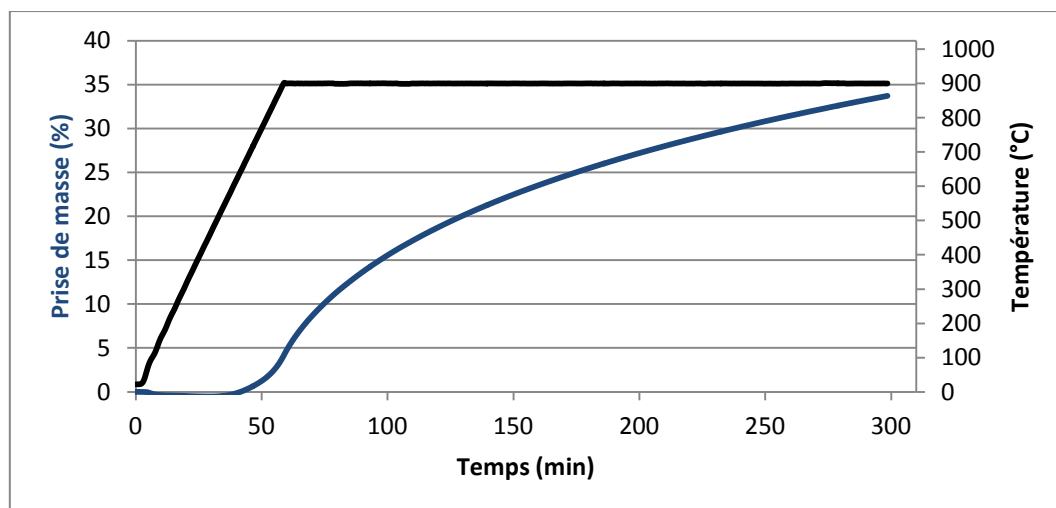


Figure III. 16 : Prise de masse d'une poudre de silicium (d_{50} 0,8µm) lors d'un traitement thermique de 4h à 900°C sous air, avec une vitesse de montée en température de 15°C/min

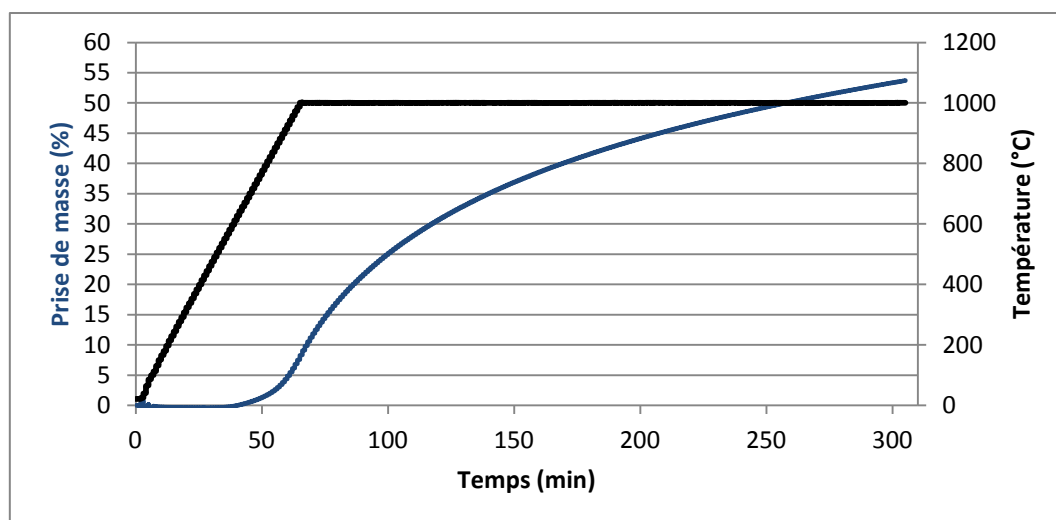


Figure III. 17 : Prise de masse d'une poudre de silicium (d_{50} 0,8 μ m) lors d'un traitement thermique de 4h à 1000°C sous air, avec une vitesse de montée en température de 15°C/min

Ces courbes permettent d'ajuster les proportions massiques de silicium et de silice de la suspension, en prenant en compte la quantité de silice formée durant le traitement d'oxydation.

En effet, pour que la quantité de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ soit la plus élevée possible, il est nécessaire que le rapport molaire Si/SiO_2 soit égal à 3, ou encore que le rapport massique soit égal à 1,4, afin de garantir les bonnes proportions de la réaction SHS.

A titre d'exemple et dans le cas où la totalité de la silice est apportée par l'oxydation du silicium, la prise de masse du silicium doit être de l'ordre de 40%, afin de réajuster le rapport massique Si/SiO_2 à 1,4. L'imprégnation de la préforme est alors effectuée avec une suspension constituée uniquement de silicium.

À 900°C, le temps de traitement thermique pour atteindre une prise de masse de 40% dépasse quatre heures en palier. En revanche, un traitement thermique de 1h15 à 1000°C sous air est suffisant pour atteindre cette valeur.

Pour limiter la durée et la température d'oxydation à laquelle le matériau est exposé, seul le traitement thermique correspondant à une prise de masse de 20% du silicium est étudié dans le cadre de ce travail.

Par conséquent, la silice n'est pas apportée en totalité par oxydation mais seulement en partie. Les conditions expérimentales relatives à la composition de la suspension, à la température et à la durée du palier du traitement d'oxydation sont rappelées dans le Tableau III. 4.

A titre d'exemple, les conditions expérimentales pour des prises de masse de 30 et 40% y sont également présentées.

Prise de masse du silicium (%)		20	30	40
Caractéristiques de la suspension	Composition massique	72,9% Si 27,1% SiO ₂	83,3% Si 16,7% SiO ₂	97,2% Si 2,8% SiO ₂
	Rapport molaire	5,8	10,7	75,0
Traitement thermique d'oxydation sous air		1h à 900°C	1h à 1000°C ou 3h à 900°C	1h15 à 1000°C

Tableau III. 4 : Caractéristiques de la suspension et traitements thermiques adaptés pour des prises de masse du silicium de 20, 30 et 40%

Dans le but de vérifier que cette démarche pouvait s'appliquer à de la poudre introduite dans les porosités d'une préforme, des tests d'oxydation ont été effectués à la fois sur des crus de poudres obtenus par APS et sur des préformes imprégnées (hypothèse : la compaction après APS est la même dans le cru de poudre et dans les pores d'une préforme).

La suspension est composée de 73% en masse de silicium et de 27% en masse de silice (rapport molaire Si/SiO₂ = 5,8). Pour réajuster le rapport molaire Si/SiO₂ à 3, il faut donc que le silicium présente une prise de masse d'environ 20% (transformation en silice).

Les résultats de prise de masse des crus de poudre et des préformes imprégnées, après un traitement d'oxydation à 900°C sous air pendant 1h (rampe de montée en température de 15°C/min), sont présentés dans le Tableau III. 5.

	Cru 1	Cru 2	Cru 3	Préf. 1	Préf. 2	Préf. 3
Masse avant oxydation (g)	2,62	1,55	0,95	2,53	2,61	2,59
Masse après oxydation (g)	3,02	1,80	1,10	2,69	2,78	2,75
Prise de masse totale (%)	15,4	16,4	15,8	17,6	17,3	17,2
Masse initiale silicium (g)	1,91	1,13	0,69	0,64	0,69	0,68
Prise de masse silicium (%)	21,2	22,5	21,7	24,2	23,8	23,6

Tableau III. 5 : Prise de masse des crus de poudre et des préformes après traitement d'oxydation à 900°C sous air pendant 1h

Les calculs sont fondés sur l'hypothèse simplificatrice que les prises de masse sont induites uniquement par la transformation de Si en SiO₂. L'oxydation du renfort fibreux en carbure de silicium est négligée, c'est la raison pour laquelle les prises de masse calculées sur les préformes sont légèrement supérieures à celles des crus de poudre. Pour un même traitement thermique d'oxydation, sur crus ou sur préformes, la prise de masse est sensiblement la même et correspond à celle attendue. Ces résultats démontrent que le traitement thermique d'oxydation est efficace et reproductible.

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur une poudre de silicium ayant subi un traitement thermique d'oxydation pendant 4h à 1000°C sous air (Figure III. 18).

Une « bosse » est visible aux faibles angles et correspond à la silice amorphe formée après transformation du silicium. Les quelques pics, dont l'intensité est très faible, correspondent à du quartz.

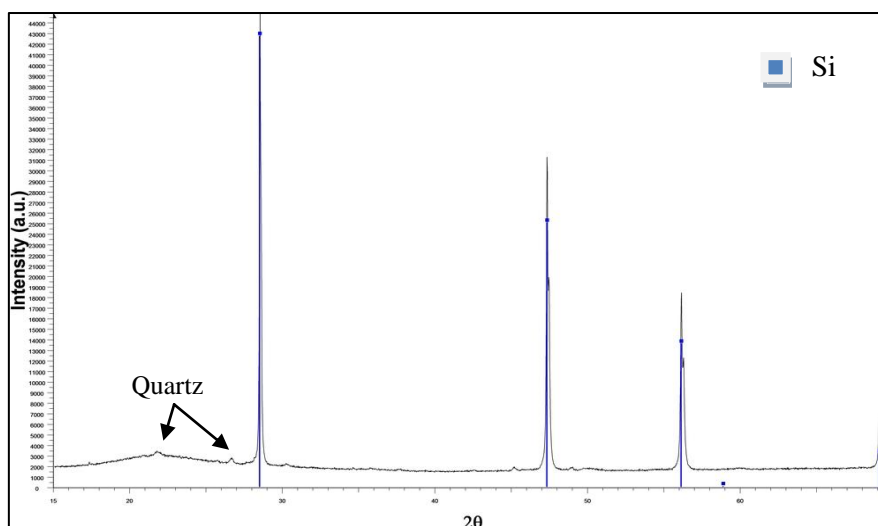
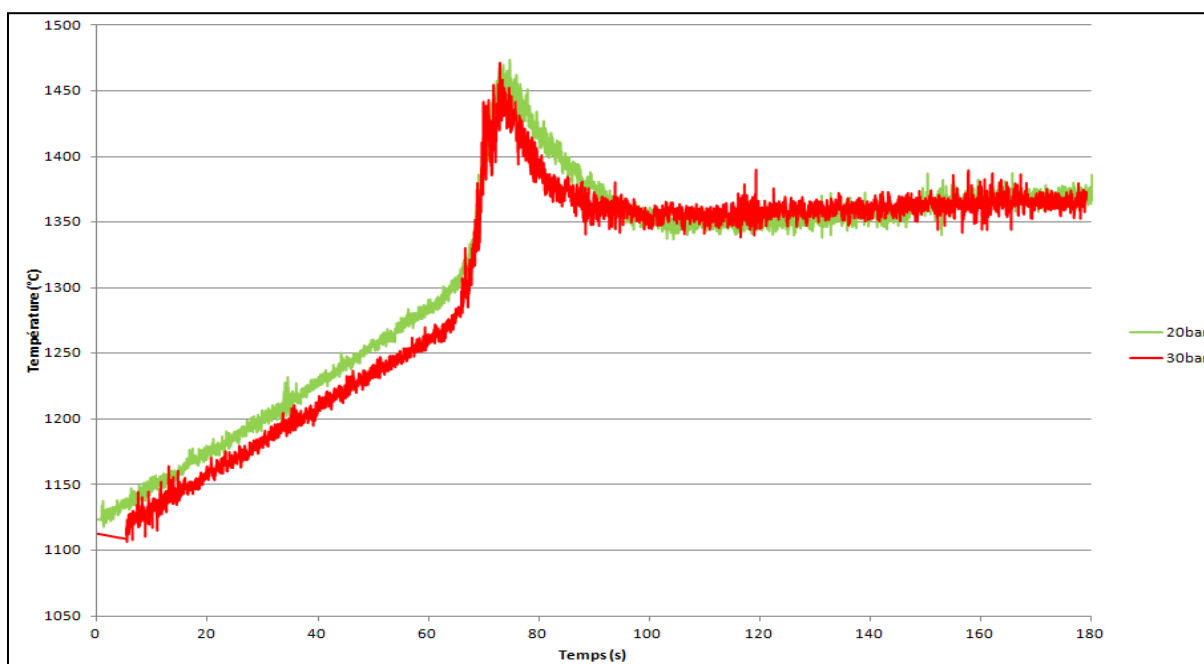


Figure III. 18 : Diagramme de diffraction d'une poudre de silicium après un traitement d'oxydation pendant 4h à 1000°C sous air

III.5.2/ Réactivité

Des thermogrammes ont été enregistrés sur des préformes ayant une couche de consolidation d'un micromètre et subissant un traitement thermique à 1430°C pendant dix minutes avec une vitesse de montée en température de 200°C/min, sous une pression totale de 20 et 30bar (Figure III. 19). Les préformes imprégnées ont été préalablement oxydées à 900°C sous air pendant une heure.

Les précédents résultats les plus concluants ayant été obtenus pour des pressions d'élaboration de 20 ou 30bar et pour une vitesse de montée en température supérieure à 100°C/min, l'étude concernant les préformes oxydées a principalement été réalisée selon ces conditions expérimentales.



**Figure III. 19 : Thermogrammes en fonction de la pression, enregistrés sur des préformes consolidées par 1µm de SiC ayant subi un traitement d'oxydation, vitesse de montée en température 200°C/min
Rouge 30bar ; Vert 20bar**

À l'exception de la température d'initiation de la réaction SHS plus faible sous une pression de 30bar, la différence entre les deux thermogrammes n'est plus aussi marquée que dans le cas du procédé n'impliquant pas l'oxydation du silicium.

En effet, la forme et la durée du pic d'exothermie sont similaires. La température maximale atteinte est également sensiblement la même, environ 1450°C (en comparaison, elle était de l'ordre de 1560°C sous 30bar et de 1510°C sous 20bar pour des préformes non oxydées).

La silice formée autour des particules de silicium a pour effet de rendre ce dernier moins réactif, retardant la réaction de nitruration.

III.5.3/ Quantification des phases matricielles et microstructure

III.5.3.1/ Préforme consolidée par 1µm de carbure de silicium

Les taux de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et de Si_3N_4 après réaction SHS, dans une préforme dont les poudres ont été préalablement oxydées pendant 1h à 900°C sous air, sont présentés dans la Figure III. 20.

Le taux de silicium résiduel étant inférieur à 2% en masse, il n'est pas représenté sur les graphiques.

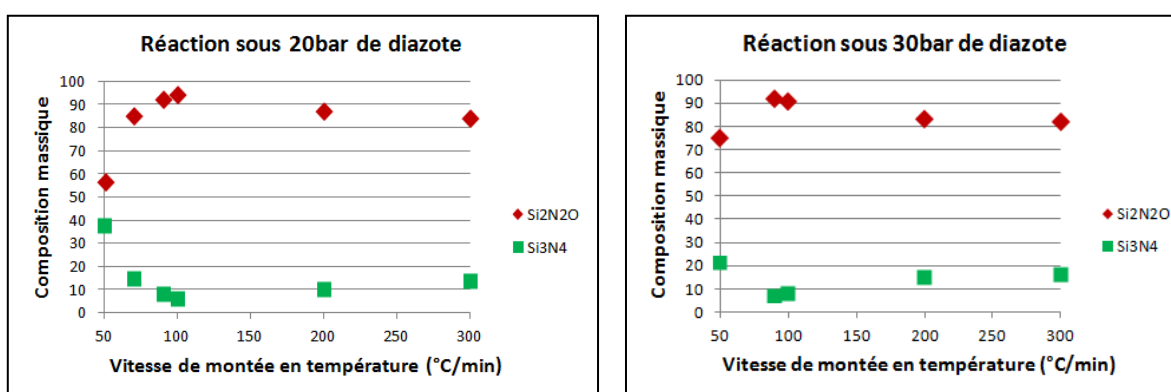


Figure III. 20 : Quantification des phases matricielles pour une préforme consolidée par 1µm de SiC préalablement oxydée pendant 1h à 900°C sous air, sous 20bar (à gauche) et 30bar (à droite), en fonction de la vitesse de montée en température

Le traitement d'oxydation crée une couche de silice à la surface des particules de silicium, ce qui est favorable à la fois à la densification par l'augmentation de volume lors de la transformation de Si en SiO_2 , mais également à la limitation de la formation de Si_3N_4 puisque l'accès du diazote au silicium est retardé.

Sous 20bar de pression totale, lorsque la vitesse de montée en température augmente de 50°C/min à 100°C/min, la proportion d'oxynitride de silicium augmente également fortement tandis que celle du nitrure de silicium décroît. Pour une vitesse de montée en température de 100°C/min, la matrice est composée de 95% en masse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Contrairement au cas où la silice est apportée en totalité sous forme de poudre, lorsque le silicium est oxydé *in situ* dans la préforme, les vitesses de montée en température nécessaires pour atteindre un taux de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ élevé sont plus faibles. Au cours de la montée en température, il est possible que la couche de silice à la surface des particules de silicium se craquèle, permettant à l'azote de réagir pour

former Si_3N_4 . Plus la vitesse de montée en température est lente, plus le temps nécessaire pour atteindre la température d'amorçage de la réaction SHS est long et, par conséquent, plus le silicium se transforme en Si_3N_4 .

Cette interprétation est similaire lorsque l'élaboration est effectuée sous 30bar de pression totale. En effet, la matrice est composée à 90% en masse d'oxynitride de silicium pour une vitesse de montée en température de l'ordre de $100^\circ\text{C}/\text{min}$, ce taux diminuant légèrement lorsque la vitesse de montée en température augmente.

Sous 20 ou 30bar de pression, les taux d'oxynitride de silicium les plus élevés sont obtenus pour une vitesse comprise entre 100 et $150^\circ\text{C}/\text{min}$.

De plus, contrairement au procédé sans oxydation, la vitesse limite de montée en température, à laquelle la proportion de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ devient supérieure à celle de Si_3N_4 , n'est dans ce cas plus observée.

La Figure III. 21 représentant la morphologie du matériau à grande échelle, permet de comparer la structure de la matrice entre une préforme imprégnée non oxydée et une préforme imprégnée oxydée, pour un même traitement thermique (20bar, $200^\circ\text{C}/\text{min}$).

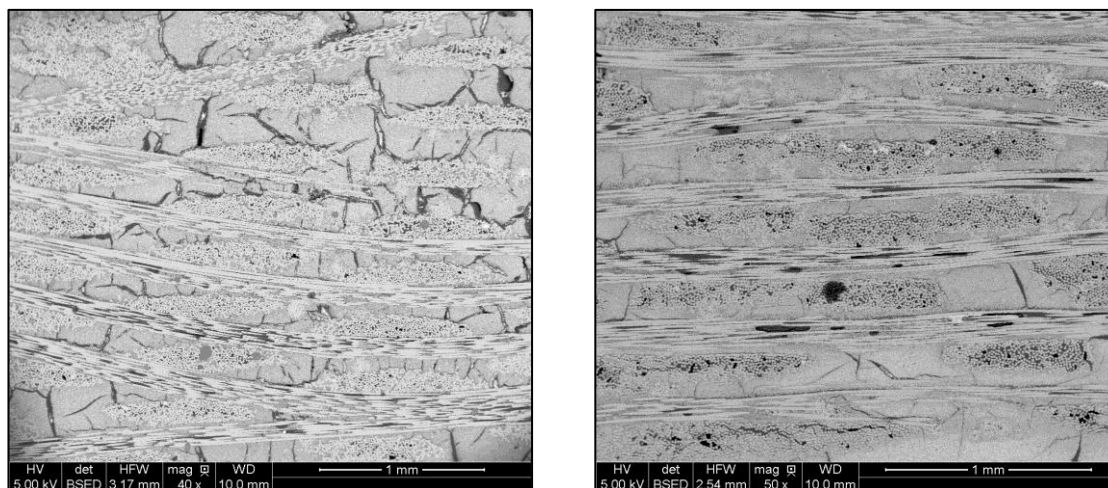


Figure III. 21 : Comparaison de l'aspect de la matrice entre une préforme imprégnée non oxydée (à gauche) et une préforme imprégnée oxydée (à droite) pour un même traitement thermique (20bar, $200^\circ\text{C}/\text{min}$)

Lorsqu'une partie de la silice est apportée par l'oxydation du silicium, la matrice est plus homogène et les fissures moins ouvertes. De plus, le phénomène de percolation du silicium ainsi que la présence de silicium résiduel autour des fils ne sont pas observés (Figure III. 22).

Contrairement à une imprégnation classique de poudres ($R_{\text{mol}} \text{Si}/\text{SiO}_2 = 3$) dans les porosités d'une préforme fibreuse, c'est-à-dire sans apport de la silice par transformation du silicium, le traitement d'oxydation d'une heure à 900°C sous air induit une augmentation de volume de la poudre d'environ 10% supplémentaire, réduisant ainsi la porosité.

La densification du matériau avant la réaction SHS augmentant, la liaison de la matrice est ainsi renforcée durant la synthèse en température, ce qui limite l'apparition de fissures.

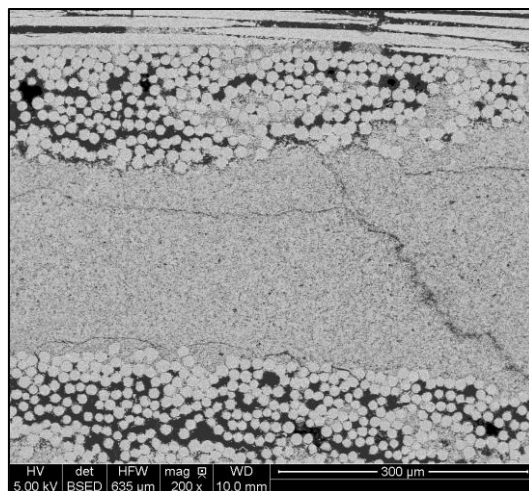


Figure III. 22 : Microstructure de la matrice élaborée après un traitement d'oxydation et réaction SHS sous 20bar de pression

III.5.3.2/ Préforme consolidée par 5µm de carbure de silicium

Les taux de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et de Si_3N_4 après réaction SHS, dans une préforme dont les poudres ont été préalablement oxydées pendant 1h à 900°C sous air, sont présentés dans la Figure III. 23.

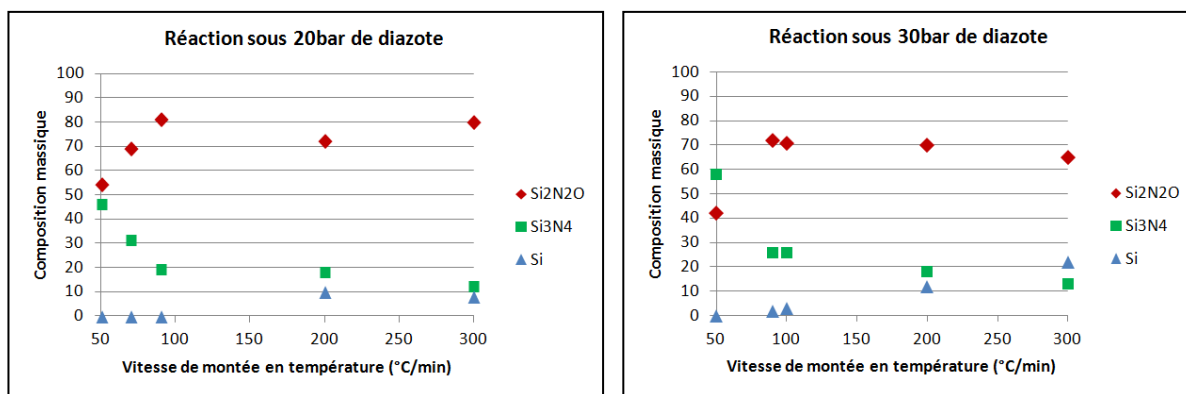


Figure III. 23 : Composition de la matrice pour une préforme consolidée par 5µm de SiC, préalablement oxydée pendant 1h à 900°C sous air, sous 20bar (à gauche) et 30bar (à droite), en fonction de la vitesse de montée en température

Le taux d'oxynitrure de silicium augmente avec la vitesse de montée en température pour atteindre un maximum de 80% en masse sous 20bar, et 70% en masse sous 30bar à $100^\circ\text{C}/\text{min}$. Au-delà de $100^\circ\text{C}/\text{min}$, le taux de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de la matrice décroît, tandis que la quantité de silicium résiduel augmente.

L'analyse de la microstructure du matériau élaboré avec une vitesse de montée en température de 50 ou $70^\circ\text{C}/\text{min}$ révèle une matrice non liée par endroit, des particules n'ayant pas réagi (Figure III. 24). En revanche, pour une vitesse de $90^\circ\text{C}/\text{min}$, la matrice est liée et homogène malgré la présence de microporosités (Figure III. 25).

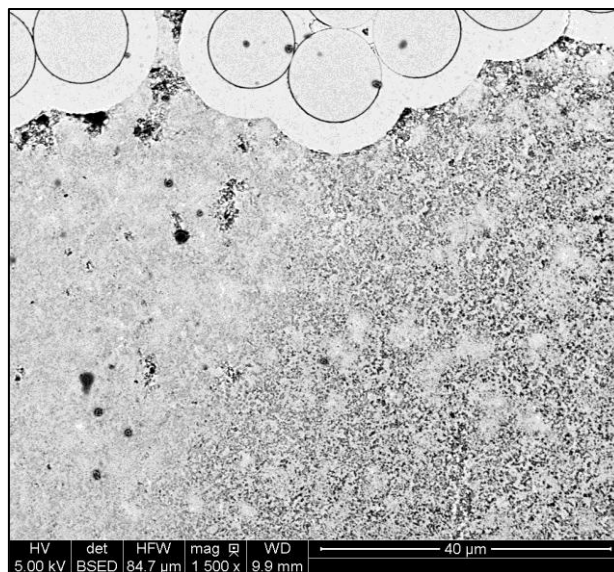


Figure III. 24 : Microstructure de la matrice élaborée sous 20bar de pression, à 50°C/min, présence de zones non liées

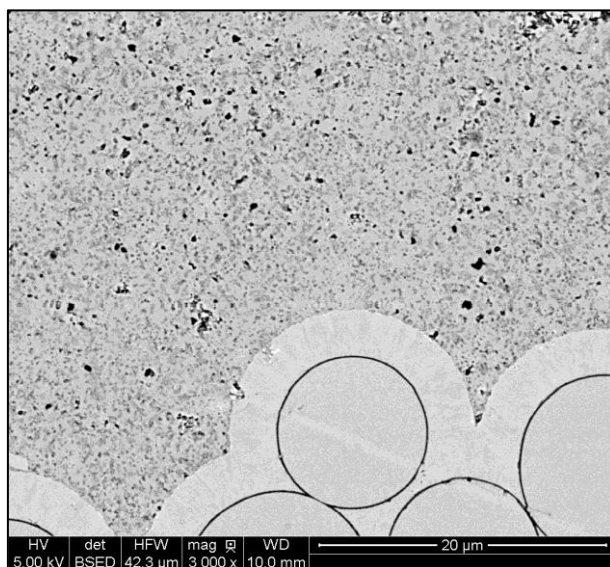


Figure III. 25 : Microstructure de la matrice élaborée sous 20bar de pression, à 90°C/min

La principale différence avec les précédentes élaborations concerne le taux de silicium qui augmente avec la vitesse de montée en température. Lorsque la vitesse est inférieure à 100°C/min, le taux de silicium reste de l'ordre de 2% en masse, voire quasiment nul à 50 et 70°C/min. En revanche, il augmente progressivement quand la vitesse de montée en température évolue de 100°C/min à 300°C/min. Il atteint 10% en masse pour 200°C/min sous une pression de 20 et 30bar, et 20% en masse pour 300°C/min et 30bar.

Lorsque la silice est apportée en totalité sous forme de poudre, une vitesse de montée en température élevée est nécessaire pour éviter une formation excessive de Si_3N_4 . Ici, la silice formée au cours du traitement thermique d'oxydation protège le silicium et repousse sa nitruration, au moins jusqu'à ce que la température nécessaire à la formation de l'oxynitride de silicium soit atteinte.

Pour des montées en température trop rapide, le silicium n'a pas le temps de réagir et coalesce sous forme de volumes liquides de grande étendue, ceci étant d'autant plus marqué que l'on est loin de la surface (Figure III. 26). Ces amas de silicium ne réagissant que très peu durant le palier en température, la matrice contient du silicium libre en quantité élevée.

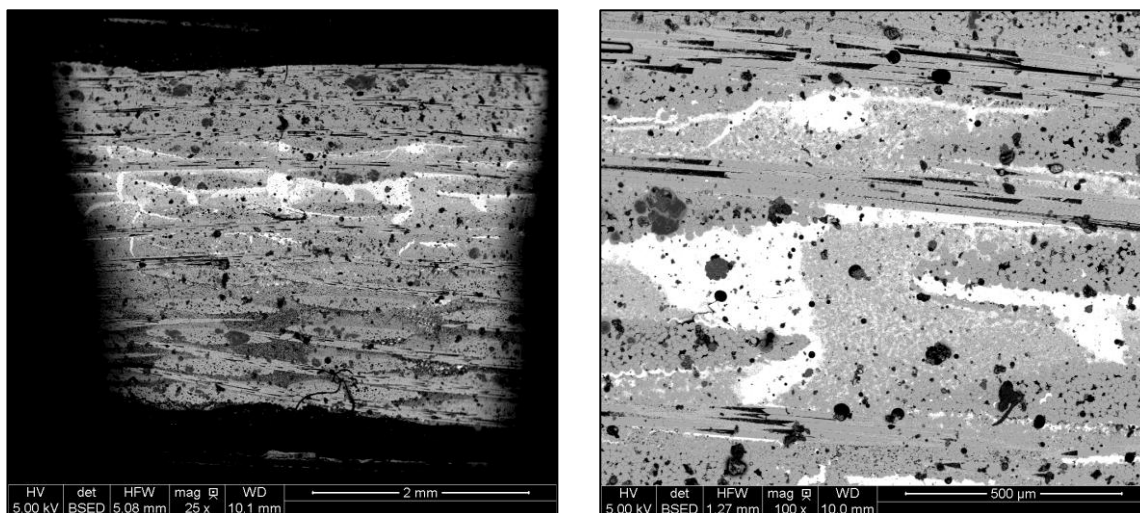


Figure III. 26 : Amas de silicium engendrés par une vitesse de montée en température élevée

III.5.4/ Porosité résiduelle des matériaux

Le Tableau III. 6 présente les valeurs de porosité résiduelle des matériaux composites après élaboration, suivant les différents traitements thermiques d'oxydation appliqués.

Consolidation SiC	Porosité initiale	Sans traitement thermique d'oxydation	1h 900°C sous air	1h 1000°C sous air	1h15 1000°C sous air
1µm	54%	25%	21%	-	14%
5µm	35%	15%	10%	9%	-

Tableau III. 6 : Porosité résiduelle des matériaux suivant les différents traitements thermiques d'oxydation

Ce tableau montre clairement l'intérêt d'apporter une partie (1h à 900°C ou à 1000°C sous air) ou la totalité de la silice (1h15 à 1000°C sous air) par oxydation *in situ* du silicium. Les prises de masse sont conformes à celles attendues dans le but de rétablir la stœchiométrie requise pour la réaction SHS. Cependant, seul le traitement d'une heure à 900°C sous air a été satisfaisant en termes de formation d'oxynitride de silicium et taux de silicium résiduel dans la matrice (inférieur à 2% en masse).

III.6/ Procédé SHS combiné avec procédé PIP

III.6.1/ Introduction

Les performances mécaniques et la résistance à l'oxydation d'un matériau dépendent en partie du taux de porosité. En effet, la porosité abaisse, d'une part, les propriétés mécaniques (module), et favorise, d'autre part, la propagation de l'oxygène.

Les applications auxquelles sont destinés les matériaux composites à matrice céramique nécessitent une densification la plus élevée possible. À titre d'exemple, la porosité résiduelle d'un CMC élaboré par CVI est comprise entre 12 et 15%, alors qu'elle est de l'ordre de 5% pour un matériau élaboré par procédé MI (Melt Infiltration).

La porosité résiduelle du matériau après le traitement SHS est principalement tributaire de la quantité de poudres introduites lors de l'étape d'APS (l'augmentation de volume induite par la transformation des réactifs en $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est négligeable puisqu'elle est d'environ 3%). Or, ce procédé d'imprégnation de poudres dépend fortement de la nature et de la qualité du réseau fibreux de la préforme, de la morphologie des poudres, ou encore de la stabilité de la suspension. Ainsi, le remplissage de la porosité d'une structure fibreuse par APS est limité à environ 50% de sa valeur initiale.

Le procédé PIP (Polymer Infiltration Pyrolysis) consiste à faire pénétrer une résine à l'intérieur d'une préforme fibreuse, puis à la transformer en céramique par un traitement thermique approprié.

Il s'agit d'une technique d'élaboration relativement simple à mettre en œuvre, toutefois en raison d'un retrait significatif durant la pyrolyse, le matériau obtenu est poreux. De nombreux cycles PIP sont alors nécessaires pour réduire la porosité résiduelle, et s'approcher du taux de densification du procédé CVI (typiquement entre cinq et dix cycles).

Une amélioration possible de ce procédé consiste à charger la résine précéramique avec des poudres (réactives ou non) de manière à limiter le retrait. Néanmoins, l'ajout de charges induit une augmentation de la viscosité au détriment de l'imprégnation à cœur de la préforme (ANNEXE 1).

L'objectif est de combiner deux procédés d'élaboration (SHS et PIP) pour aboutir à un matériau composite à matrice céramique composé majoritairement d'oxynitride de silicium et dont la densification finale est assurée par trois cycles d'imprégnation-pyrolyse d'une résine précéramique.

Pour cela, l'imprégnation du CMC par la résine HTT1800 non chargée, après la formation de la matrice par SHS, a été étudiée. Cette résine est un précurseur de Si_3N_4 pour certaines conditions de pyrolyse.

III.6.2/ Étude la résine polysilazane HTT1800

La résine KION HTT1800 est une résine vinyl-polysilazane dont la viscosité à température ambiante est très faible (20-50 mPa.s⁻¹), ce qui en fait une résine très simple à mettre en œuvre et possédant un rendement céramique élevé.

Les étapes de réticulation et de pyrolyse de la résine ont été étudiées par ATG (Figure III. 27). L'analyse thermique a été conduite de 20°C jusqu'à 1200°C sous azote, avec une vitesse de montée en température de 200°C/h.

Il est à noter que les ATG effectuées ne prennent pas en compte la perte de masse de la résine lors de la réticulation. Cette perte de masse au cours de l'étape de réticulation peut être limitée par l'ajout d'un catalyseur tel qu'un peroxyde. Dans ce cas, la durée d'utilisation de la résine n'est que d'environ deux heures.

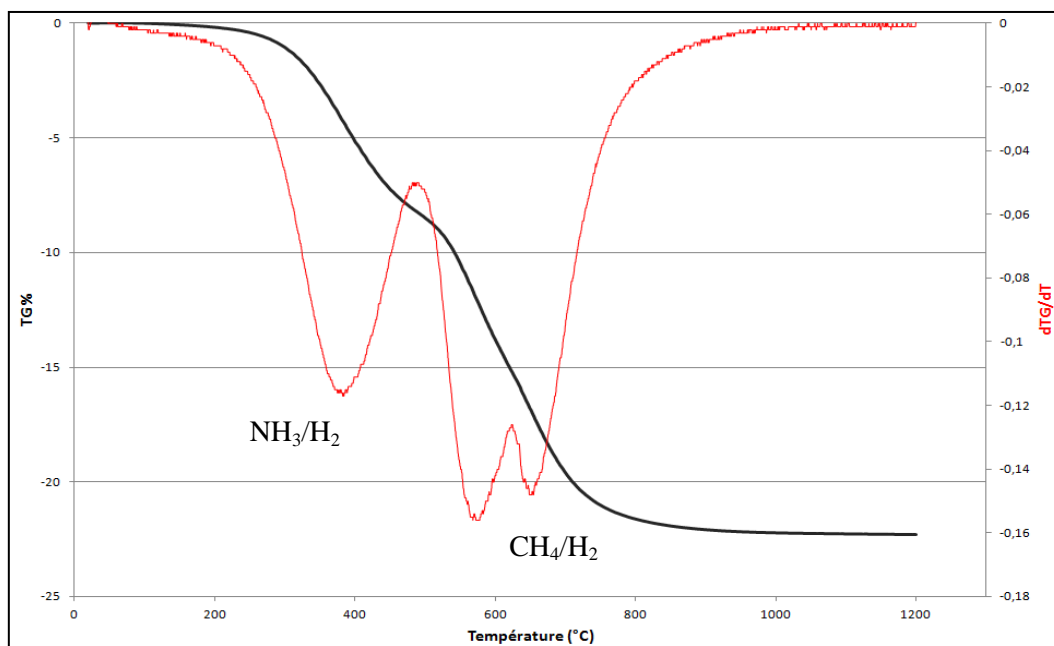


Figure III. 27 : Analyse de la perte de masse par ATG durant la montée en température sous azote de la résine HTT1800

Ces analyses ont révélé que la perte de masse totale de la résine est de l'ordre de 22%, correspondant donc à un rendement céramique de 78%.

Les courbes montrent deux plages de température dans lesquelles la perte de masse est significative : 200-450°C et 500-800°C.

Les pertes de masse sont respectivement attribuées dans la littérature à la libération des espèces gazeuses suivantes : NH₃/H₂ et CH₄/H₂ [Tzubaki, 97].

Enfin, la perte de masse devient nulle à partir de 900°C, signifiant que la transformation complète de la résine en céramique est atteinte (céramisation).

Le matériau obtenu à 900°C est entièrement amorphe et composé d'une phase Si-C-N-O. Des diffractogrammes résultant de l'étude de la cristallisation en température de cette céramique, sont présentés dans la Figure III. 28.

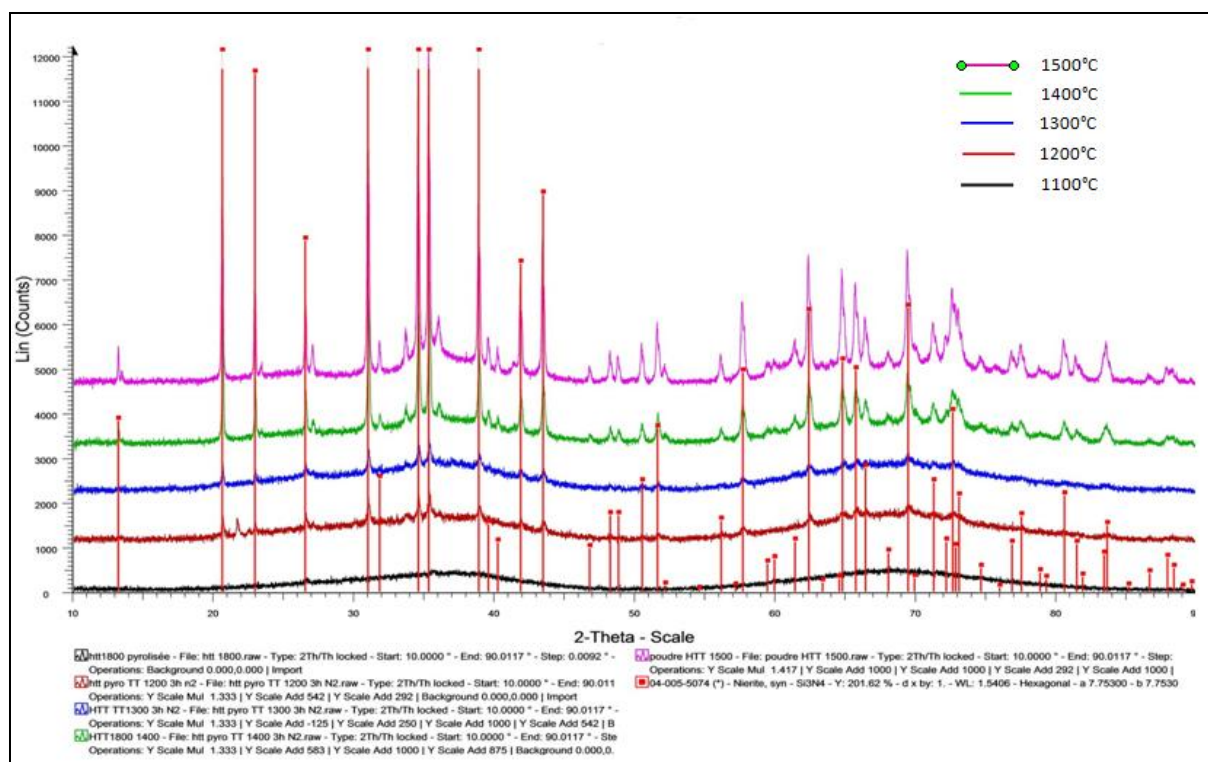


Figure III. 28 : Évolution de la cristallinité de la céramique obtenue par pyrolyse de la résine HTT1800

La céramique obtenue après la pyrolyse à 1100°C sous diazote est totalement amorphe et commence à cristalliser en α - Si_3N_4 à partir de 1300°C. A 1500°C, elle est majoritairement cristalline malgré la présence d'une phase Si-C-N amorphe.

Le traitement thermique à 1500°C permet donc, dans un premier temps, la cristallisation du résidu céramique en nitrure de silicium et, dans un second temps, d'abaisser le taux d'oxygène.

III.6.3/ Protocole expérimental

L'objectif principal n'est pas d'élaborer la matrice uniquement par procédé PIP mais de finaliser la densification du composite et de diminuer la porosité résiduelle. Pour que le procédé PIP ne reste qu'une étape de finition du matériau et afin de prendre en compte les coûts de production, le nombre de cycles d'imprégnation-pyrolyse de la résine est limité à trois.

Les préformes utilisées ont préalablement été imprégnées par APS et ont subi un traitement SHS. Environ 50% de la porosité initiale des préformes est donc comblée et la matrice est majoritairement composée d'oxynitrure de silicium. Pour favoriser la pénétration à cœur de la préforme, les imprégnations sont réalisées en plein bain avec de la résine non chargée, et par conséquent, avec une viscosité la plus faible possible.

De surcroît, un catalyseur est ajouté à la résine (0,2% en masse de résine) afin d'optimiser l'étape de réticulation. Il s'agit du dicumylperoxyde (DCP), agent catalyseur fréquemment employé dans la polymérisation des groupements vinyliques [Nguyen, 11].

Chaque imprégnation dure deux heures puis la préforme est placée dans une barquette d'alumine à l'intérieur d'un four tubulaire pour un traitement thermique sous diazote. Deux étapes de réticulation et une de pyrolyse sont réalisées, les durées des paliers en température sont les suivantes :

- 1h à 110°C (15°C/min) ;
- 3h à 200°C (15°C/min) ;
- 4h à 1100°C (10°C/min).

Les variations de masse des préformes ainsi imprégnées et pyrolysées sont enregistrées, et une mesure de la porosité ouverte est effectuée par porosimétrie à l'eau entre chaque cycle.

Enfin, au bout des trois cycles PIP, un dernier traitement thermique à 1500°C sous diazote est appliqué pendant deux heures dans le but de cristalliser la céramique issue des pyrolyses de la résine HTT1800.

III.6.3/ Suivi du taux de porosité et microstructure

Des tests d'imprégnation ont été effectués sur trois matériaux différents :

- préforme fibreuse revêtue d'une couche de consolidation d'un micromètre d'épaisseur. Après les étapes d'APS et de traitement SHS, la matrice obtenue comporte 90% en masse d'oxynitrure de silicium. La porosité ouverte est d'environ 29% ;
- préforme fibreuse revêtue d'une couche de consolidation d'un micromètre d'épaisseur. Après l'étape d'APS, un traitement d'oxydation à 900°C sous air pendant une heure est effectué. Après le traitement SHS, la matrice obtenue comporte 85% en masse d'oxynitrure de silicium. La porosité ouverte est d'environ 19% ;
- préforme fibreuse revêtue d'une couche de consolidation de cinq micromètres d'épaisseur. Après les étapes d'APS et de traitement SHS, la matrice obtenue comporte 75% en masse d'oxynitrure de silicium. La porosité ouverte est d'environ 14%.

Un suivi de la porosité ouverte des matériaux a été effectué après chaque étape, les résultats sont présentés dans la Figure III. 29. Une première mesure est réalisée à l'issue de l'élaboration SHS sous pression (20bar, 200°C/min), puis après chaque cycle d'imprégnation-pyrolyse, et enfin après le traitement thermique à 1500°C.

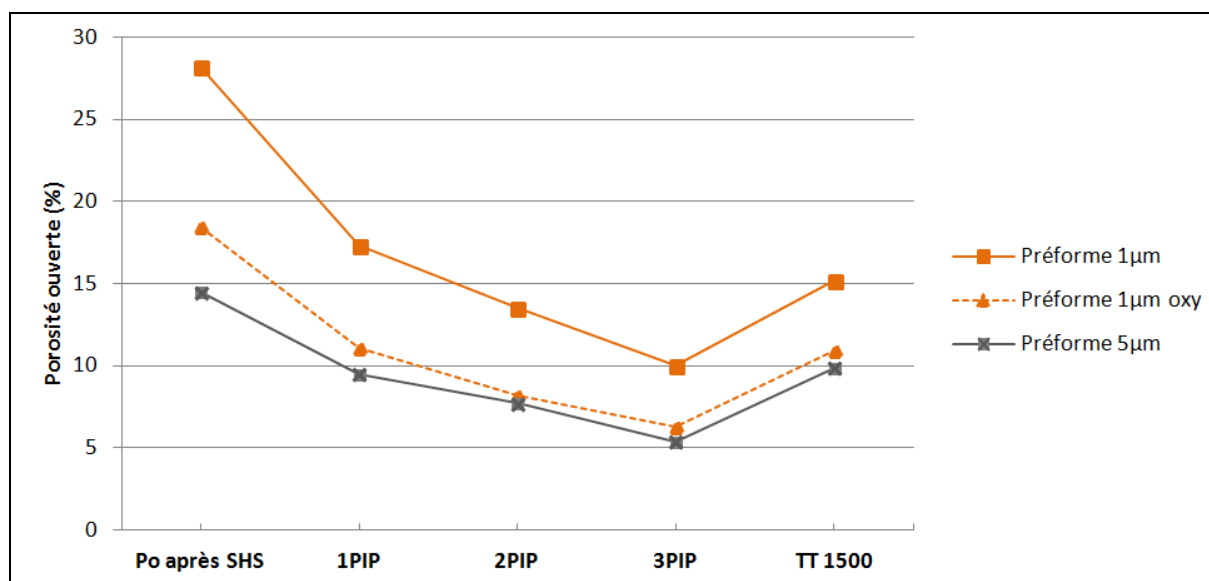


Figure III. 29 : Suivi de la porosité ouverte des matériaux en fonction du nombre de cycles PIP et après traitement thermique à 1500°C

La première étape PIP est celle qui produit la prise de masse la plus élevée. La prise de masse relative diminue avec le nombre de cycles PIP et ne serait plus significative après trois étapes. En moyenne, environ 65% de la porosité résiduelle après le traitement SHS est comblée.

Après la troisième étape PIP, la porosité ouverte de la préforme consolidée avec un micromètre de carbure de silicium (porosité initiale de 54% avant imprégnation de poudres) est d'environ 10%, alors que celle de la préforme consolidée par cinq micromètres de SiC (porosité initiale de 35% imprégnation de poudres) est de l'ordre de 5%.

La préforme consolidée par un micromètre de SiC mais ayant subi au préalable un traitement d'oxydation possède une porosité comparable à celle de la préforme consolidée par cinq micromètres de SiC (environ 6%). À nouveau, l'intérêt de l'apport de la silice par transformation du silicium, directement à l'intérieur d'une préforme, est démontré en termes de densification.

Une augmentation de la porosité des différents matériaux est observée après le traitement thermique à 1500°C par rapport au dernier cycle PIP. Ainsi, la porosité des préformes consolidées par un et cinq micromètres de carbure de silicium ré-augmente respectivement à 10% et 15%.

A 1100°C, la matrice PIP est essentiellement composée d'une phase Si-C-N-O amorphe se transformant en Si_3N_4 cristallin et une phase Si-C-N. Le départ de l'oxygène combiné avec la cristallisation de la matrice peuvent expliquer l'augmentation du taux de porosité à 1500°C.

Les analyses au microscope électronique à balayage montrent que la résine s'imprègne principalement dans les fissures et préférentiellement en surface du CMC. L'imprégnation à cœur de la préforme fibreuse est plus limitée (Figure III. 30). Le traitement thermique à 1500°C pendant deux heures ne génère pas de transformation marquée d'un point de vue microstructural (Figure III. 31).

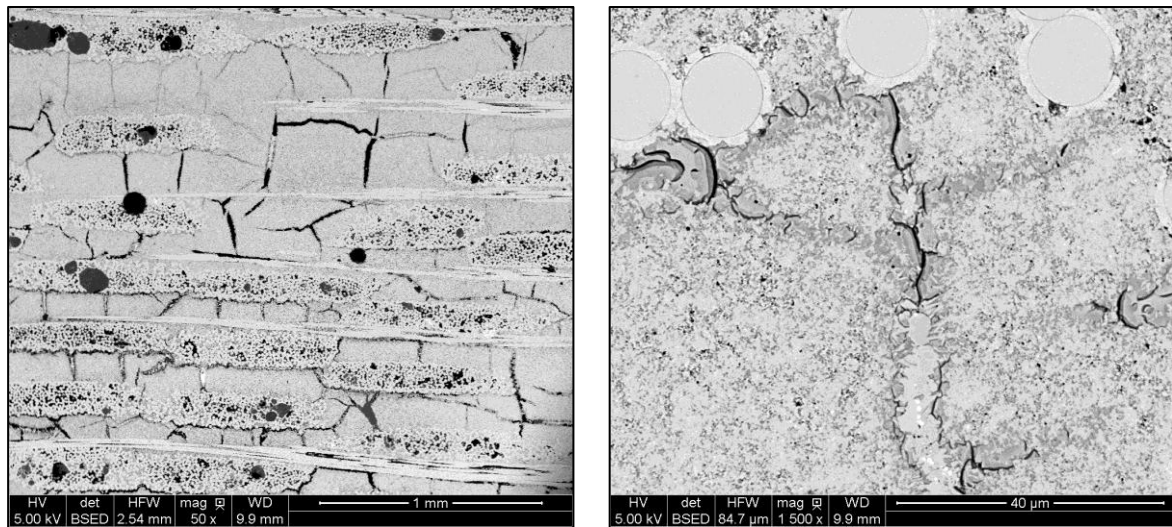


Figure III. 30 : Clichés MEB de la matrice d'un composite après les trois cycles d'impregnation-pyrolyse à 1100°C

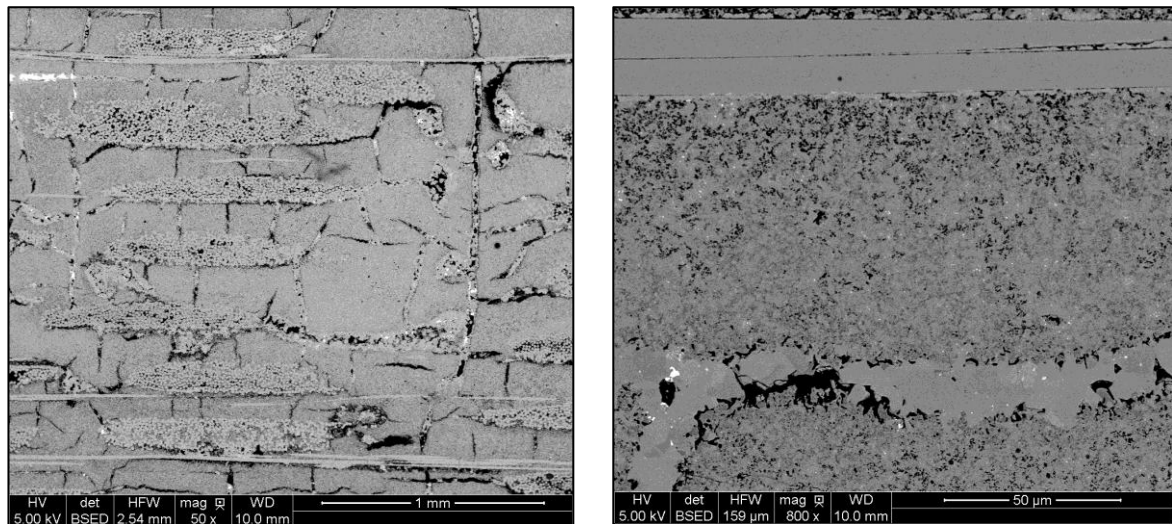


Figure III. 31 : Morphologie de la matrice après le traitement thermique à 1500°C

III.7/ Conclusions

Une matrice à base d'oxynitride de silicium est synthétisée par réaction SHS dans les porosités de deux types de préformes fibreuses.

La pression gazeuse et la vitesse de montée en température sont les paramètres d'élaboration prépondérants qui régissent la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Pour une même vitesse de montée en température, la pression agit principalement sur la réactivité du système et sur la vivacité de la réaction.

En effet, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation de l'activité de la phase gazeuse. Ainsi, plus la pression est élevée, plus la température d'amorçage de la réaction SHS est faible, et plus l'exothermie mesurée est forte (+300°C pour une pression de 30bar). Dans certaines conditions, les fibres céramiques sont donc soumises, en quelques secondes, à une température dépassant 1550°C.

La phase d'oxynitride de silicium formée sous la forme « sinoite » décroît lorsque la pression augmente, au profit de la seconde phase $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de structure Bba2. Cette seconde phase est qualifiée de phase métastable et sa formation est donc favorisée par une cinétique de réaction rapide, engendrant une exothermie élevée.

La proportion de nitrure de silicium dans la matrice a tendance à s'accroître lorsque la pression augmente, tandis que celle du silicium diminue.

La nitruration du silicium résiduel qui a percolé dans les fissures de la matrice est plus faible pour une pression de 10bar que pour une pression de 30bar.

La vitesse de montée en température est un paramètre clé et déterminant pour la nature de la microstructure, ainsi que pour la composition de la matrice.

Une faible vitesse de montée en température (inférieure à 100°C/min) induit une microstructure hétérogène, des particules n'ayant pas réagi sont encore visibles. En effet, une faible vitesse de montée en température a pour effet de favoriser la réaction de nitruration du silicium au détriment de la réaction SHS, qui permet la synthèse de l'oxynitride de silicium. La matrice est alors essentiellement composée de nitrure de silicium, de grains de silice et d'une faible proportion d'oxynitride de silicium. En revanche, lorsque la vitesse de montée en température est supérieure à 100°C/min, la réaction SHS devient prépondérante par rapport à la réaction de nitruration du silicium, la matrice est alors majoritairement constituée d'oxynitride de silicium.

Un taux en $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ d'environ 95% en masse est obtenu pour une pression de 20bar et une vitesse de montée en température de 200°C/min.

Une épaisseur élevée de consolidation par du SiC est bénéfique pour la protection des fibres. En effet, le carbure de silicium présent en plus grande quantité autour des fibres joue le rôle de charge inerte, absorbant une partie de l'énergie engendrée par la réaction SHS. Les fibres sont, par conséquent, soumises à une augmentation de température plus faible, préservant davantage leurs propriétés.

L'oxydation *in situ* de la poudre de silicium, préalablement imprégnée par procédé APS, permet de bénéficier de l'augmentation de volume induit par sa transformation chimique en silice. Les

traitements thermiques d'oxydation ont été mis au point à partir des résultats obtenus par ATG sur de la poudre de silicium. La température et la durée du palier ont été choisies pour éviter de dégrader le renfort fibreux. Ainsi, un traitement thermique à 900°C sous air pendant 1h15 effectué avant la réaction SHS permet de synthétiser une matrice composée d'environ 70 à 80% en masse d'oxynitride de silicium.

La réactivité du système et, par conséquent, l'exothermie engendrée sont plus faibles que lorsque la totalité de la silice est apportée sous forme de poudre. Les fibres sont donc soumises à une température maximale moins élevée, de l'ordre de 1450°C.

Le traitement d'oxydation permet d'atteindre une porosité résiduelle après réaction SHS de l'ordre de 20% pour une préforme fibreuse consolidée par un micromètre de SiC, et de l'ordre de 10% pour une préforme dont les fibres sont revêtues d'une couche de SiC de cinq micromètres d'épaisseur. De plus, l'apport de la silice à partir de la transformation du silicium limite à la fois le phénomène de percolation du silicium et l'apparition des fissures durant le traitement thermique sous pression.

Enfin, le procédé PIP a pour but de compléter la densification du matériau composite, dont la porosité résiduelle après réaction SHS est principalement dépendante de la quantité de poudres introduites par APS. Trois étapes d'imprégnation-pyrolyse d'une résine précéramique, précurseur de nitrure de silicium, sont réalisées. La pyrolyse à 1100°C conduit à un résidu céramique amorphe tandis qu'un traitement thermique à 1500°C permet sa cristallisation en Si_3N_4 .

Par cette méthode, le taux de porosité ouverte des préformes consolidées par cinq micromètres de carbure de silicium est d'environ 5% après les trois pyrolyses et de l'ordre de 10% après le traitement thermique à 1500°C.

Chapitre IV : Propriétés des matériaux – vieillissement sous air humide et caractérisations mécaniques

IV.1/ Vieillissement sous air humide à haute température.....	135
IV.1.1/ Introduction	135
IV.1.1.1/ Généralités sur l'oxydation du carbure de silicium	135
IV.1.1.2/ Généralités sur l'oxydation de l'oxynitride de silicium	136
IV.1.2/ Protocole expérimental.....	137
IV.1.3/ Analyse des variations de masse et de la nature des oxydes formés.....	139
IV.2/ Caractérisation mécanique	145
IV.2.1/ Tests d'indentation	145
IV.2.1.1/ Introduction	145
IV.2.1.2/ Protocole expérimental	145
IV.2.1.3/ Propriétés élastoplastiques de la matrice	146
IV.2.2/ Tests de traction	149
IV.2.2.1/ Introduction	149
IV.2.2.2/ Protocole expérimental	150
IV.2.2.3/ Analyse des courbes de comportement	152
IV.3/ Conclusions.....	159

IV.1/ Vieillissement sous air humide à haute température

IV.1.1/ Introduction

Les matériaux composites élaborés dans le cadre de cette thèse ont vocation à être utilisés à une température proche de 1400°C en environnement sévère (milieu oxydant avec présence de vapeur d'eau). La présence d'humidité dans l'atmosphère accélère significativement les cinétiques d'oxydation en température et produit, toutes choses égales par ailleurs, un stade d'oxydation bien plus avancé que sous air sec.

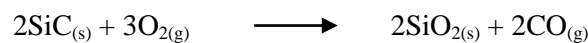
Des tests de vieillissement sous air humide à haute température ont donc été réalisés sur deux matériaux élaborés par SHS, dont la matrice est composée à plus de 80% en masse d'oxynitride de silicium.

IV.1.1.1/ Généralités sur l'oxydation du carbure de silicium

Oxydation sous air sec

Selon les conditions expérimentales (température, pression partielle et nature des espèces oxydantes), l'oxydation sous air sec de SiC présente deux régimes distincts [Balat, 96] :

1/ Pour une pression PO_2 supérieure à 100Pa et une faible température (inférieure à 1000°C), le carbure de silicium forme de la silice (SiO_2) selon la réaction suivante :



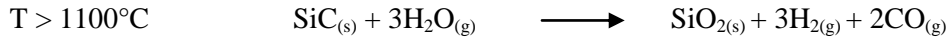
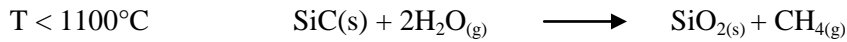
Le régime d'oxydation est dit « passif » car il conduit à la formation d'une couche protectrice de silice agissant comme une barrière de diffusion pour les espèces oxydantes. La présence de cette couche de SiO_2 permet de ralentir la dégradation du matériau et de lui assurer une relative protection contre la corrosion. Ce phénomène s'accompagne d'un gain de masse.

2/ Pour une pression PO_2 inférieure à 100Pa et pour une température supérieure à 1000°C, l'oxydation sous air sec devient active et se traduit par la volatilisation de SiC (perte de masse) selon la réaction suivante :



Oxydation sous air humide

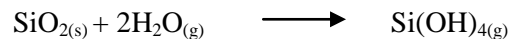
En présence de vapeur d'eau, la vitesse d'oxydation du carbure de silicium augmente d'un facteur 5 à 20 par rapport à celle observée sous air sec [Opila, 99]. Le dioxygène et l'eau interviennent simultanément en tant qu'espèces oxydantes, les réactions de formation de l'oxyde dépendent alors de la température :



La croissance de la couche de silice est limitée par la diffusion des espèces gazeuses oxydantes. Or, en présence de vapeur d'eau, des liaisons Si-OH se forment au sein de la couche SiO_2 , altérant le réseau de cette dernière. Ainsi, l'augmentation de la cinétique d'oxydation sous air humide est attribuée à la modification de la structure de la silice, entraînant une diffusion plus élevée de la molécule $\text{O}_{2(g)}$ [Opila, 99].

A partir de 1100°C et en présence de vapeur d'eau, la silice peut également se volatiliser de manière significative sous la forme d'espèces $\text{H}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ et principalement sous la forme de $\text{Si}(\text{OH})_{4(g)}$ [Opila, 03]. Ce phénomène concurrence directement la formation de silice par oxydation du SiC et entraîne la consommation de ce dernier dans le temps.

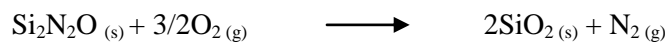
Cette volatilisation augmente avec la température et la vitesse des gaz. Les deux réactions suivantes sont donc simultanées, la première étant associée à un gain de masse, la seconde associée à une perte de masse :



IV.1.1.2/ Généralités sur l'oxydation de l'oxynitrure de silicium

L'oxynitrure de silicium possède une excellente résistance à l'oxydation. A l'instar du carbure de silicium, une couche protectrice de silice se forme durant les premiers stades de l'oxydation sous air sec [O'Meara, 91] [Manassis, 96]. De surcroît, en raison d'un réseau cristallographique plus resserré que celui de SiO_2 , la diffusion de l'oxygène y est beaucoup plus lente [Ogbuji, 92] [Chollon, 00].

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ s'oxyde pour former de la silice et de l'azote selon l'équation de bilan suivante :



En revanche, il n'existe que très peu de données dans la littérature concernant le comportement de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sous air humide en température.

IV.1.2/ Protocole expérimental

Les essais de vieillissement sous air humide sont effectués à pression atmosphérique dans un four de corrosion à haute température type Pyrox ($T_{\max} = 1600^{\circ}\text{C}$) associé à un saturateur en vapeur d'eau (Figure IV. 1).

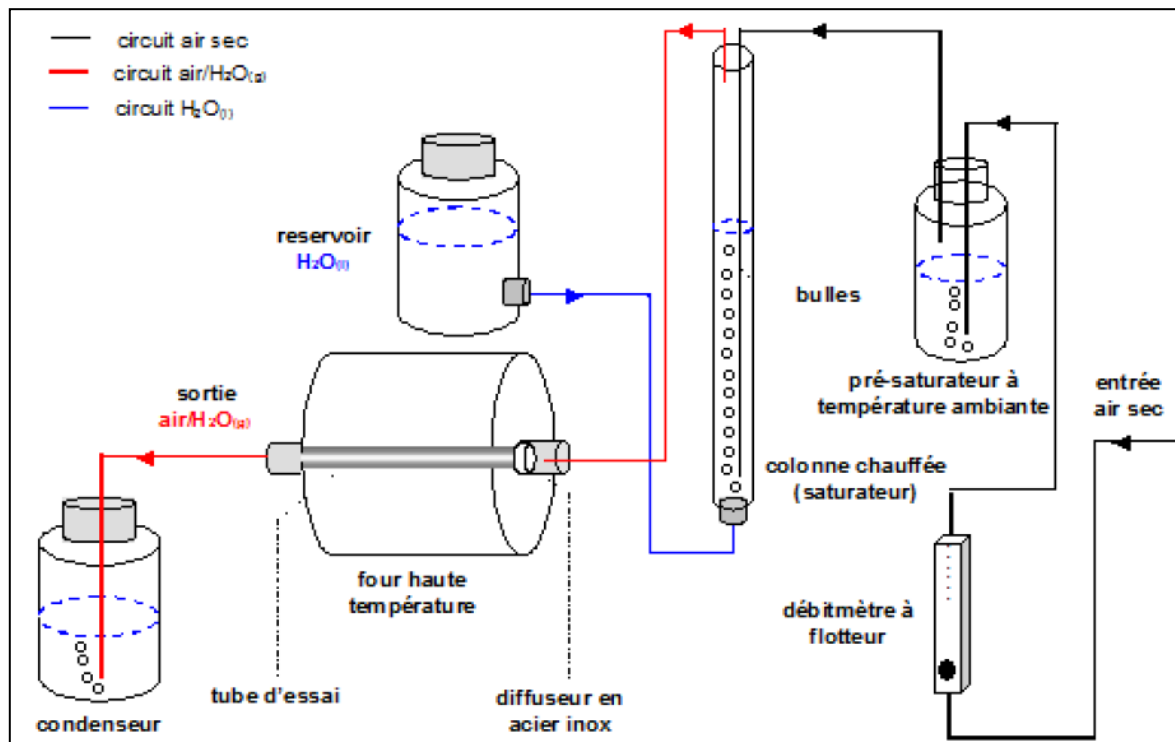


Figure IV. 1 : Schéma de principe de l'installation de corrosion à haute température et à pression atmosphérique.

Le flux d'air sec est contrôlé par un débitmètre à flotteur et traverse une colonne d'eau distillée chauffée (saturateur) afin d'être saturée en vapeur d'eau avant son introduction dans le four. Ce dernier est équipé d'un tube en alumine de 34mm de diamètre interne. Ce tube est balayé par un mélange air/eau composé de 50kPa d'air et 50kPa d'eau. La vitesse des gaz est de l'ordre de 5cm/s. Les conditions expérimentales pour obtenir ce mélange sont détaillées dans l'ANNEXE 2.

Le palier d'oxydation est fixé à 1400°C pour une durée totale d'environ 170 heures, découpées en plusieurs tronçons (Figure IV. 2). Ce découpage permet d'analyser les échantillons à différents stades (prise de masse, DRX). L'air humide est introduit uniquement lorsque le palier en température à 1400°C est atteint, les montées et descentes en température sont effectuées sous argon.

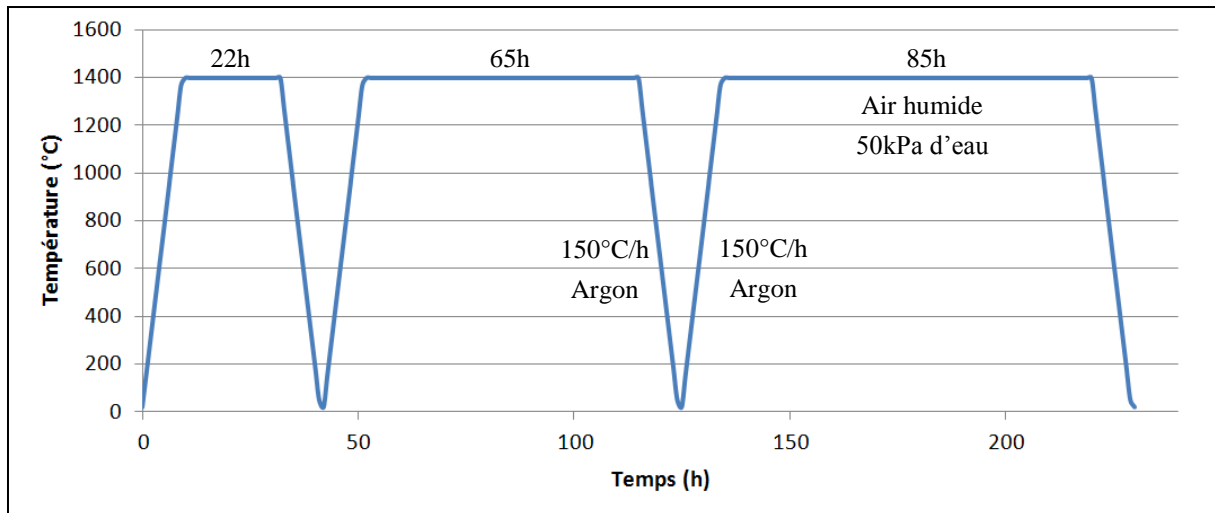


Figure IV. 2 : Cycle d'oxydation réalisé pour le test de vieillissement sous air humide en température

À chaque étape, l'observation de surface des échantillons indique le niveau de dégradation du matériau, les variations de masse fournissent des informations concernant le gain de masse (formation de l'oxyde) ou sur la perte de masse (volatilisation de l'oxyde) du matériau, et enfin les analyses chimiques permettent d'identifier la nature des oxydes formés.

Dans le cadre de cet essai de vieillissement, les conditions expérimentales employées (1400°C, 50kPa d'eau et un débit de 5cm/s) peuvent conduire à la volatilisation de la silice.

Deux matériaux différents ont été donc testés :

- une préforme fibreuse revêtue d'une couche de consolidation d'un micromètre d'épaisseur. Le matériau a subi une oxydation préalable à 900°C sous air ambiant pendant 1h15 pour apporter une partie de la silice par transformation du silicium. La matrice obtenue après SHS est composée à 90% en masse d'oxynitride de silicium. La porosité ouverte est d'environ 20% ;
- une préforme fibreuse revêtue d'une couche de consolidation de cinq micromètres d'épaisseur. Aucun traitement d'oxydation préalable n'a été effectué. Après la réaction SHS la matrice obtenue est composée à 75% en masse d'oxynitride de silicium. La porosité ouverte est d'environ 14% ;

IV.1.3/ Analyse des variations de masse et de la nature des oxydes formés

L'état de surface des deux matériaux en fonction de la durée d'oxydation est présenté dans le Tableau IV. 1.


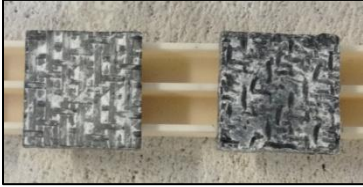


T = 0	
T = 22h	
T = 85h	
T = 170h	

Tableau IV. 1 : Photographie de l'état de surface des deux matériaux testés en vieillissement humide, préforme ayant une couche de consolidation de 5 μ m à gauche et de 1 μ m à droite

L'oxynitride de silicium est à l'origine de couleur grise, visible sur les photographies prises à l'état initial. Plus le temps d'oxydation augmente et plus la surface des matériaux se recouvre d'une couche blanchâtre. Ce phénomène est de surcroît plus marqué dans le cas du matériau dont les fibres sont consolidées par un micromètre de carbure de silicium, c'est à dire celui dans lequel la matrice est en proportion plus élevée.

Cette couche blanchâtre correspond à de la silice cristallisée sous la forme cristobalite. Des analyses par diffraction des rayons X, conduites sur la surface des matériaux, ont par ailleurs montré que seuls cette silice cristallisée et le carbure de silicium des fibres sont détectés après vingt-deux heures de palier d'oxydation. Les constituants de la matrice, Si₂N₂O et Si₃N₄, sont donc totalement transformés en SiO₂ en surface à cette durée d'oxydation.

L'analyse MEB effectuée sur la surface des matériaux après 170h d'oxydation montre l'apparition d'écaillés sur la couche d'oxyde formée, indiquant que l'état de surface se dégrade (Figure IV. 3). En effet, comme indiqué précédemment, dans les conditions expérimentales employées, la volatilisation

de l'oxyde SiO_2 n'est pas négligeable (50kPa d'eau/50kPa d'air, vitesse des gaz de 5 cm/s). Les fibres SiC présentent, quant à elles, un aspect sérieusement altéré par le cycle de vieillissement appliqué (Figure IV. 4).

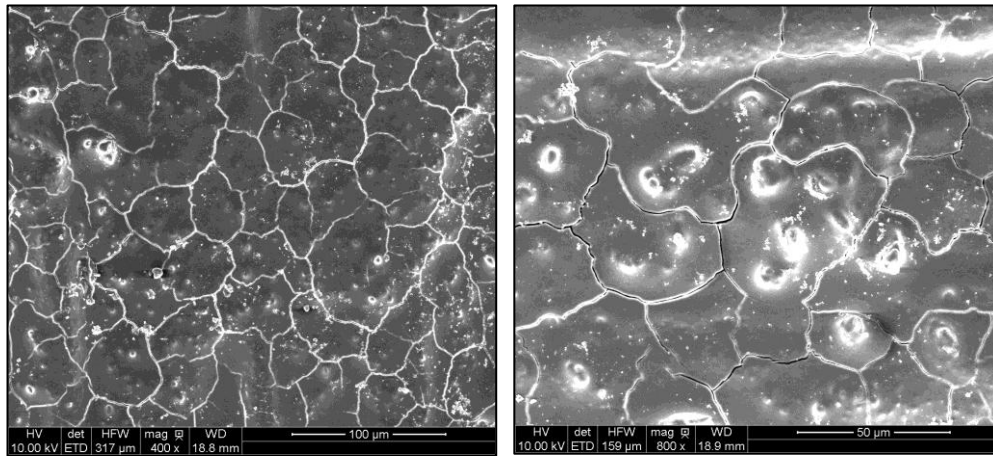


Figure IV. 3 : Clichés MEB réalisés à la surface des matériaux, écaillage de la couche de silice formée

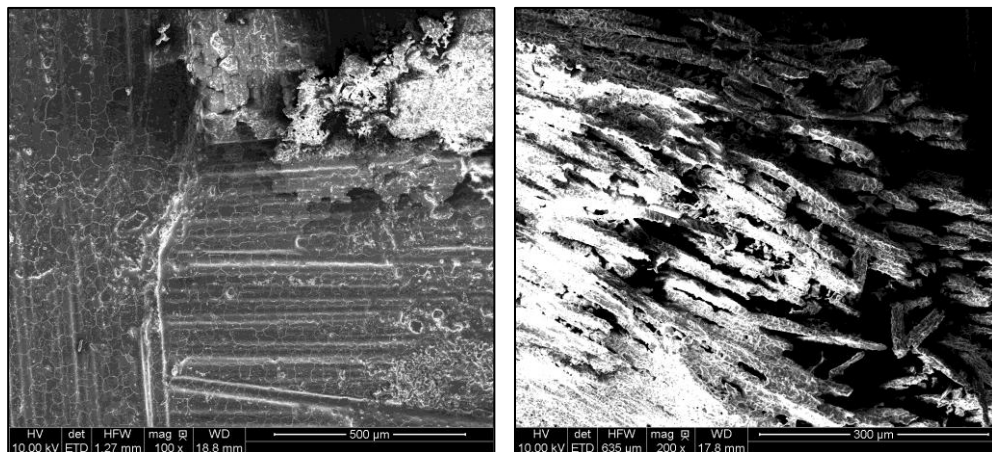


Figure IV. 4 : Clichés MEB réalisés à la surface des matériaux, aspect des fibres SiC

Dans les conditions de pression, de température, de vitesse des gaz et de durée rencontrées au cours de cet essai de vieillissement sous air humide, les phénomènes de formation et de volatilisation de la silice se produisent simultanément.

La volatilisation conduit à une consommation de l'oxyde, limitant donc la croissance de la silice. La récession s'amorce lorsque la vitesse d'oxydation devient supérieure à la vitesse de volatilisation. Cette récession peut s'interpréter comme l'addition de la courbe de gain de masse par oxydation $\Delta m_1/S_1$, et de la courbe de perte de masse par volatilisation $\Delta m_2/S_2$ (Figure IV. 5) [Tedmon, 66].

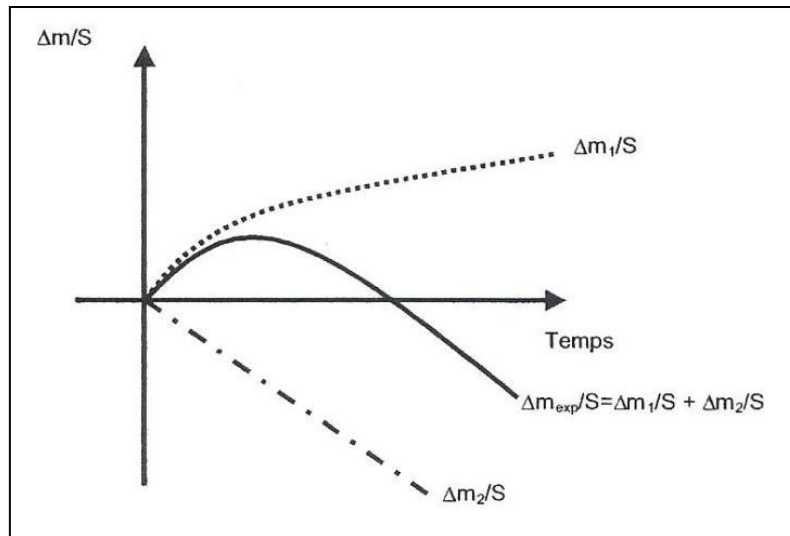


Figure IV. 5 : Description schématique de la variation de masse expérimentale au cours d'un test d'oxydation : m_1 relative au gain de masse et m_2 relative à la perte de masse par volatilisation

Les courbes de prise de masse des deux matériaux sont présentées à la Figure IV. 6. Durant les vingt premières heures, la prise de masse est élevée dans les deux cas et correspond à la formation de la couche de silice résultant de l'oxydation des surfaces (matrice et fibres). Cette couche de silice protège le matériau au fur et à mesure que son épaisseur augmente, ralentissant ainsi la prise de masse à partir d'environ quarante heures en palier. Alors que la courbe de prise de masse atteint une asymptote pour le composite dont les fibres sont consolidées par cinq micromètres de SiC, la courbe du second matériau indique une prise de masse continue. La fin du gain de masse traduit le fait que la vitesse de volatilisation est devenue équivalente à la vitesse de croissance de l'oxyde.

Au bilan, l'épaisseur d'oxyde reste constante, mais le matériau est consommé progressivement, le menant peu à peu à sa ruine.

En revanche, la croissance de l'oxyde reste supérieure à sa volatilisation dans le cas du composite dont les fibres sont consolidées par un micromètre de SiC, signifiant que le matériau est davantage protégé. Cette différence de comportement entre les deux matériaux peut aisément se comprendre dans la mesure où la porosité initiale des préformes fibreuse étant différente (54% et 35%), le volume relatif de matrice par rapport au volume de fibres est lui aussi différent.

Ce comportement peut s'expliquer de la manière suivante : le composite dont les fibres sont consolidées par cinq micromètres d'épaisseur de SiC possède une quantité d'oxynitride de silicium plus faible que le composite consolidé par un micromètre et le volume de fibres, et donc de carbure de silicium, est plus élevé. Le carbure de silicium étant moins résistant à l'oxydation que l'oxynitride de silicium, les deux phénomènes concourent à la plus faible résistance à l'oxydation du composite dont les fibres sont consolidées par cinq micromètres d'épaisseur de SiC.

Cependant, au bout de 170 heures de palier en température sous 50kPa d'eau, plus aucune perte de masse n'est enregistrée dans les deux matériaux, ce qui traduit un début d'état de récession caractérisé par une consommation linéaire du matériau sans accroissement de l'épaisseur de la couche d'oxyde passivante.

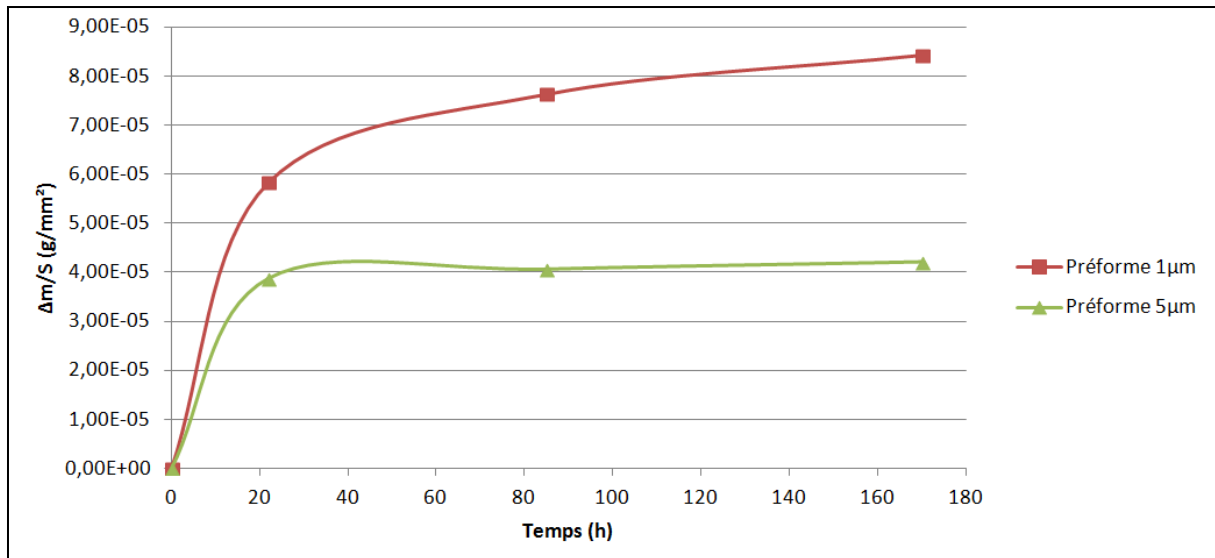


Figure IV. 6 : Variation de masses des matériaux après chaque palier au cours des 170 h d'oxydation humide à 1 400°C sous 50kPa d'eau et 50kPa d'air

Une analyse DRX a été réalisée dans l'épaisseur des deux échantillons avant le cycle de vieillissement sous air humide (Figure IV. 7) et après (Figure IV. 8).

La première constatation est l'apparition de pics intenses correspondant à la silice sous la forme cristobalite. En revanche, et contrairement aux analyses effectuées à la surface des échantillons, les pics de l'oxynitride de silicium et, de manière moins intense, les pics du nitrure de silicium sont également détectés.

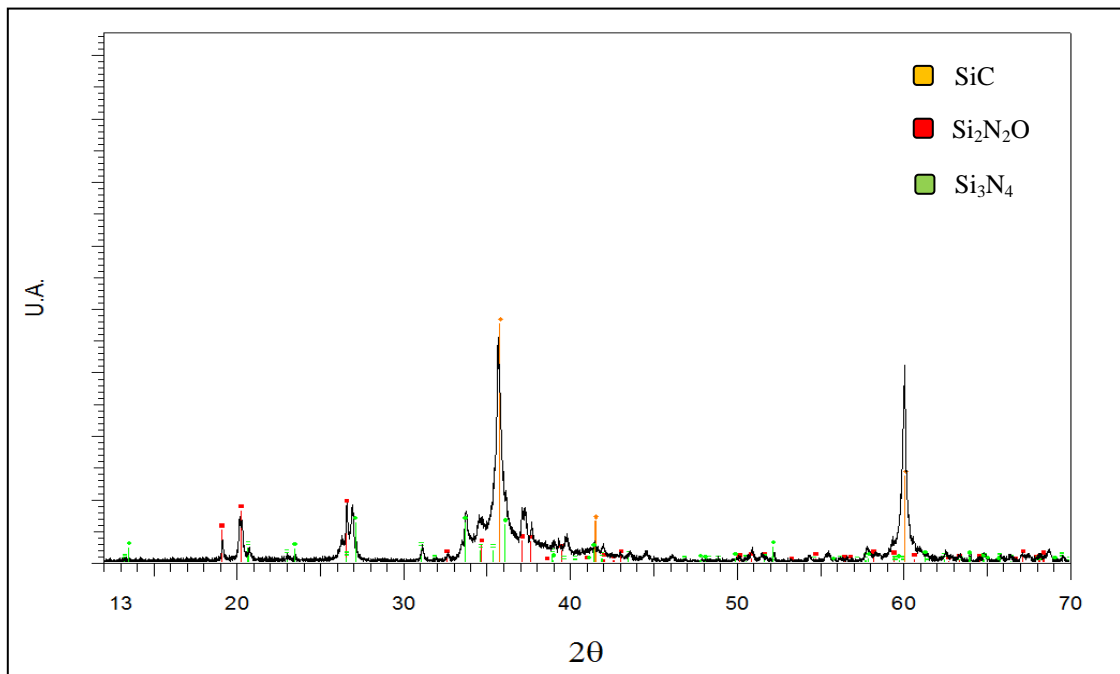


Figure IV. 7 : Analyse DRX réalisée sur la tranche d'une préforme fibreuse après réaction SHS et avant vieillissement sous air humide

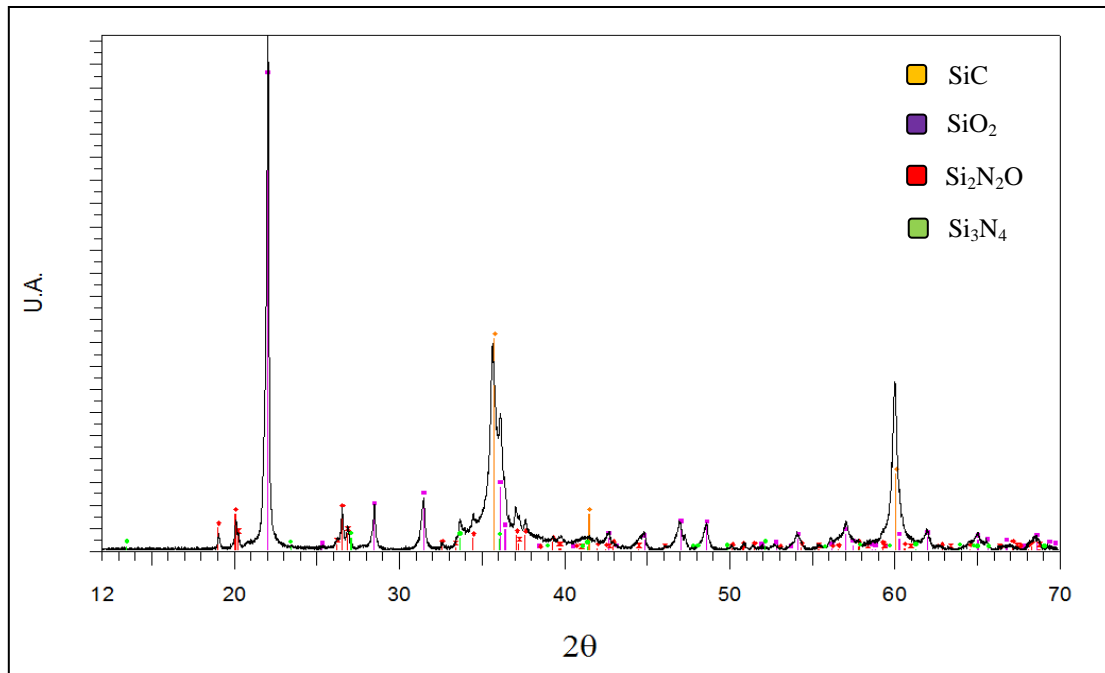


Figure IV. 8 : Analyse DRX réalisée sur la tranche d'une préforme fibreuse après réaction SHS et vieillissement sous air humide (170h, 1400°C, 50kPa d'eau)

La différence de composition chimique entre la surface et le cœur du matériau traduit l'existence d'un front d'oxydation. Des analyses élémentaires ont été réalisées par EDX dans l'épaisseur d'un échantillon (pour rappel, l'épaisseur est d'environ 3,3 mm) et le profil est présenté dans la Figure IV. 9. Ces dernières montrent clairement que le taux d'azote est bien plus faible près de la surface qu'au centre de l'échantillon. L'oxynitride de silicium et le nitrure de silicium ont, par conséquent, été transformés en silice dans les couches superficielles mais sont encore présents en profondeur.

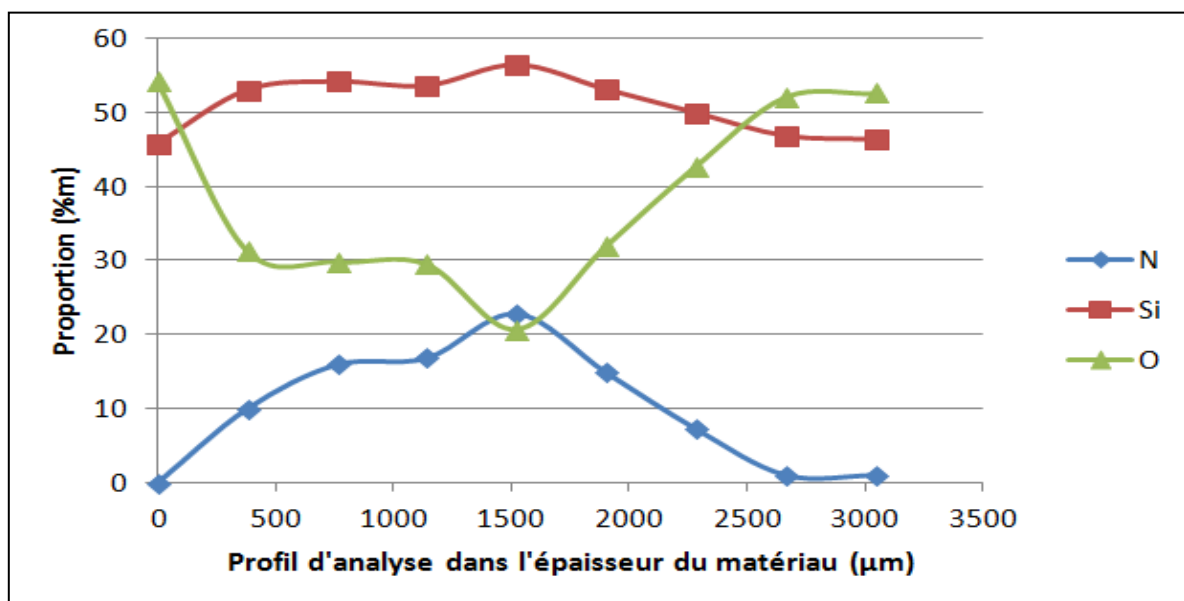


Figure IV. 9 : Analyse élémentaire par EDX après vieillissement

La Figure IV. 10 présente des clichés MEB et les analyses EDX correspondantes de la matrice d'un échantillon après vieillissement, au cœur du composite et près de sa surface.

La microstructure de la matrice présente un aspect différent suivant sa position dans l'épaisseur du matériau. En effet, à cœur, la microstructure apparaît normale malgré la présence de quelques porosités d'environ 500nm de diamètre. Les fibres et les interphases ne semblent pas avoir été dégradées. L'analyse EDX montre que le taux d'azote local est supérieur à celui de l'oxygène. Le carbone détecté correspond essentiellement à celui de la résine d'enrobage.

En revanche, près de la surface, des porosités de tailles plus élevées (environ 10µm) sont apparues, témoignant de la réaction d'oxydation de la matrice. Les interphases ont été probablement oxydées puisqu'elles ne sont plus visibles sur les clichés. L'analyse EDX met en évidence deux éléments chimiques principaux, le silicium et l'oxygène.

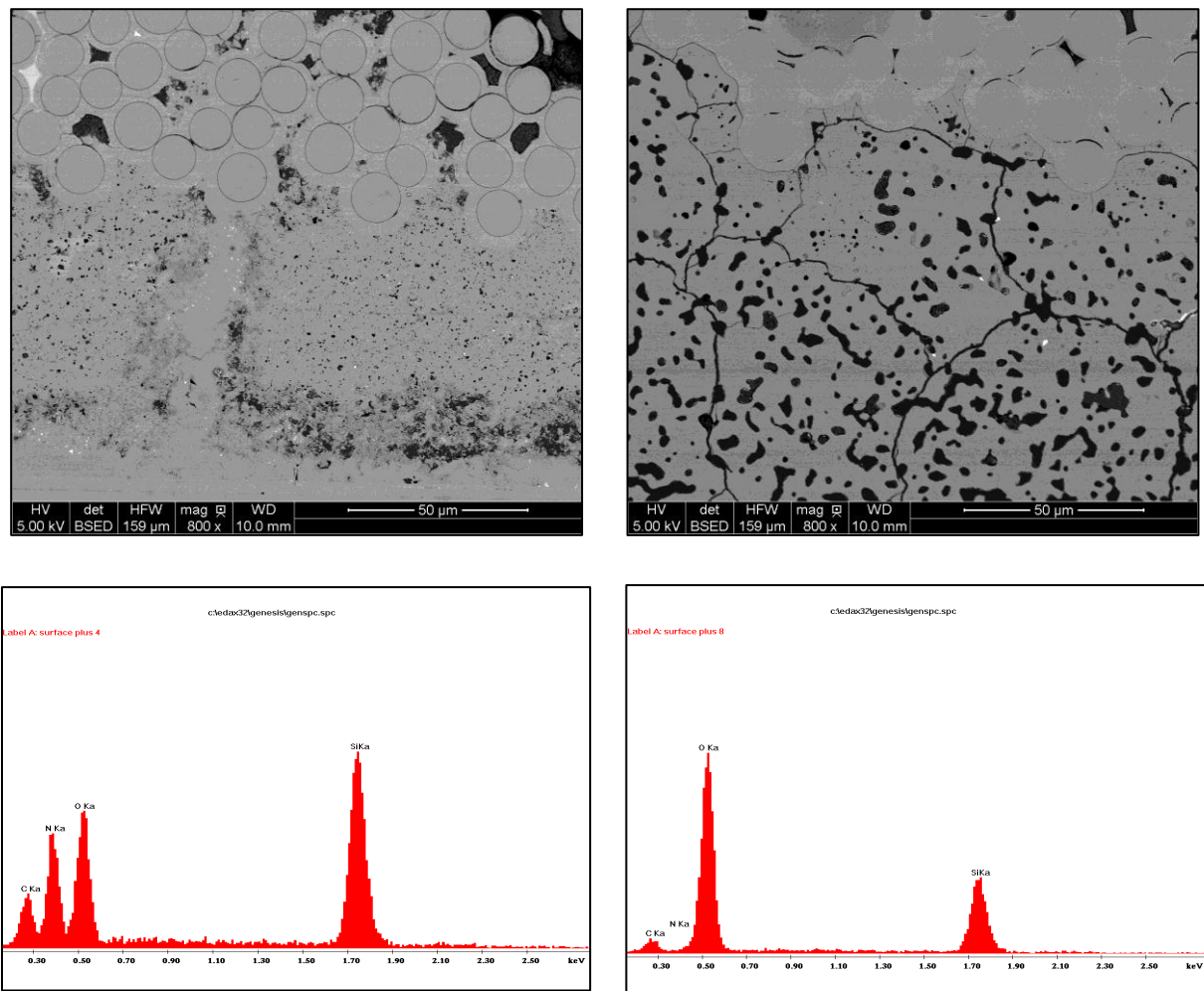


Figure IV. 10 : Clichés MEB et analyses EDX correspondantes de la matrice d'un échantillon après vieillissement, à cœur (à gauche) et près de la surface (à droite)

IV.2/ Caractérisation mécanique

IV.2.1/ Tests d'indentation

IV.2.1.1/ Introduction

La nanoindentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques.

Durant un test d'indentation, un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge.

Le principal intérêt de ces tests réside dans le calcul du module d'Young (E) et de la dureté (H) de ce nouveau matériau de matrice à base $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. En effet, la taille des empreintes est de l'ordre de cinq micromètres pour un enfoncement d'environ un micromètre. Par conséquent, la contribution des fibres et des consolidations dans la rigidité du matériau ne sont pas prises en compte.

IV.2.1.2/ Protocole expérimental

L'indenteur utilisé pour ces tests est une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire) et s'enfonce dans le matériau jusqu'à une charge maximale de 200mN. Un palier de trente secondes est effectué lorsque la charge maximale (Pmax) est atteinte afin de vérifier un éventuel phénomène de fluage et ainsi apporter des corrections dans le calcul des propriétés élastoplastiques. La Figure IV. 11 montre un exemple de courbe d'indentation. Les phases de charge et de décharge sont réalisées en trente secondes. Un palier de trente secondes supplémentaires est effectué afin de prendre en compte des dérives liées à l'instrumentation (par exemple des dérives thermiques).

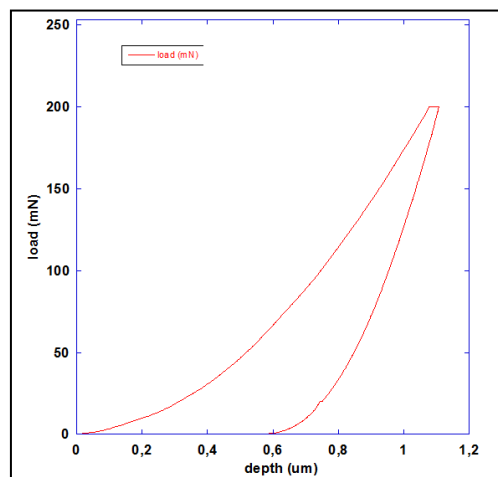


Figure IV. 11 : Exemple d'une courbe de charge/décharge lors d'un test de nanoindentation

Plusieurs essais sont réalisés sur le même matériau mais dans des zones différentes de la matrice afin de prendre en compte l'hétérogénéité éventuelle du matériau (Figure IV. 12).

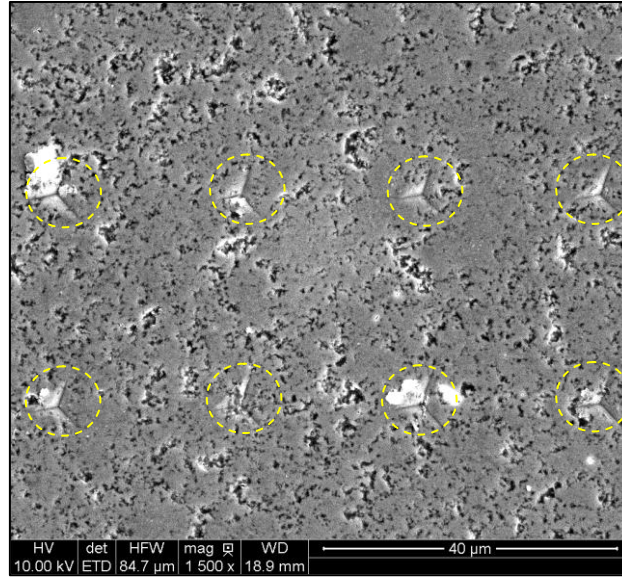


Figure IV. 12 : Série de huit mesures dans la même zone du matériau (empreintes entourées en jaune)

IV.2.1.3/ Propriétés élastoplastiques de la matrice

L'aspect des matrices testées et les détails de l'analyse des courbes et des calculs sont présentés dans l'ANNEXE 3.

✚ Calcul du module d'Young du matériau à partir des équations suivantes :

$$\frac{1}{Er} = \frac{1 - \nu_i^2}{Ei} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad [14] \quad \text{et}$$

$$S = \frac{\partial P}{\partial h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot Er \cdot \sqrt{A} \quad [15]$$

Er : module réduit de l'ensemble échantillon/indenteur (GPa)

E : module d'Young du matériau (GPa)

ν : coefficient de poisson du matériau

Ei : module de l'indenteur ($Ei = 1141$ GPa pour le diamant)

ν_i : coefficient de poisson de l'indenteur ($\nu_i = 0,07$ pour le diamant)

Lorsque l'échantillon possède un module E très faible par rapport à celui du diamant, on estime que la pointe est infiniment rigide par rapport à l'échantillon et la contribution du diamant dans Er devient négligeable. Plus le matériau est rigide, plus la contribution du diamant dans la rigidité du contact est élevée.

Il est alors possible d'écrire :

$$\frac{1}{Er} = \frac{1 - \nu_i^2}{Ei} \quad [16] \quad \text{soit}$$

$$E = Er \cdot (1 - \nu^2) \quad [17]$$

✚ Calcul de la dureté du matériau

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad [18]$$

H : module de dureté du matériau

P_{max} : charge maximale dans le cadre des essais soit 200mN

A : aire projetée du contact élastique

Le Tableau IV. 2 ci-dessous présente les valeurs des modules réduits Er et des modules de dureté H des différentes matrices en fonction des conditions d'élaboration.

Le coefficient de poisson de la matrice étant inconnu, seul le module réduit a été calculé. Cependant, le coefficient de poisson pour ce type de matériau se rapproche de 0,3 et, dans ce cas, la différence entre le module d'Young E et le module réduit Er n'est pas significative (exemple pour $\nu = 0,3$ Er = 100GPa et E = 99,7GPa).

N°ech	Épaisseur couche de consolidation	Traitement d'oxydation	Conditions d'élaboration	Composition (en masse)	Po	Module réduit Er (GPa)	Dureté H (GPa)
1	1µm	-	200°C/min 20bar	95% Si ₂ N ₂ O 5% Si ₃ N ₄	27%	101,2 +/- 6,3	8,4 +/- 1,1
2	1µm	-	200°C/min 30bar	80% Si ₂ N ₂ O 20% Si ₃ N ₄	28%	104,8 +/- 11,2	9,0 +/- 1,9
3	1µm	1h15 900h sous air	300°C/min 30bar	85% Si ₂ N ₂ O 15% Si ₃ N ₄	22%	99,7 +/- 7,4	8,1 +/- 1,3
4	5µm	-	200°C/min 20bar	80% Si ₂ N ₂ O 20% Si ₃ N ₄	16%	71,8 +/- 4,5	5,5 +/- 0,7
5	5µm	-	300°C/min 30bar	65% Si ₂ N ₂ O 30% Si ₃ N ₄	13%	67,0 +/- 7,4	4,3 +/- 1,2
6	5µm	1h15 900h sous air	100°C/min 30bar	60% Si ₂ N ₂ O 35% Si ₃ N ₄	10%	89,2 +/- 7,8	7,5 +/- 1,6

Tableau IV. 2 : Propriétés élastoplastiques des matrices selon des conditions d'élaboration différentes

Le module d'Young et de dureté de Si₂N₂O et de Si₃N₄ sont respectivement de 230GPa, 10GPa et 320GPa, 14GPa.

Les modules mesurés sont clairement inférieurs aux modules théoriques. Les valeurs en sont même très éloignées pour les préformes consolidées avec cinq micromètres de SiC, malgré une porosité résiduelle plus faible et une densification plus complète que dans les préformes consolidées avec un micromètre. La dispersion des mesures est également élevée, ce qui est révélateur de l'hétérogénéité de la matrice.

Les observations MEB des empreintes d'indentation montrent, d'une part, des pores dans la matrice des préformes consolidées par un micromètre de SiC, dont la taille est comprise entre 200 et 300 nanomètres et, d'autre part, une matrice relativement hétérogène, semblant non liée par endroit dans les préformes consolidées par cinq micromètres de SiC (Figure IV. 13).

Cette porosité et l'hétérogénéité de la matrice abaissent d'une manière significative les propriétés élastoplastiques de la matrice, expliquant la différence avec les modules théoriques.

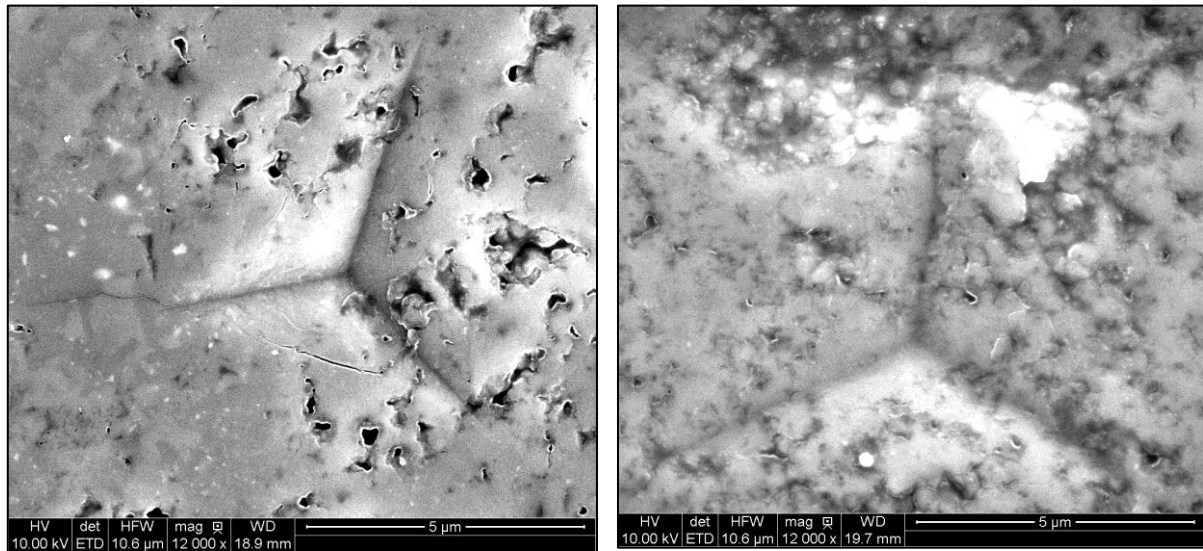


Figure IV. 13 : Empreinte de l'indenteur Berkovich dans la matrice d'une préforme consolidée par 1 μ m de SiC (à gauche) et 5 μ m (à droite)

Une analyse en porosimétrie mercure a été réalisée, après élaboration de la matrice par SHS, sur une préforme consolidée par cinq micromètres de SiC (Figure IV. 14). Le résultat de cette analyse démontre que la matrice possède une population de porosités principale dont la taille est centrée autour de 100nm (les pics présents à partir de 300 μ m représentent des effets de surface induits par la rugosité, et ne sont donc pas représentatifs de la porosité de la matrice).

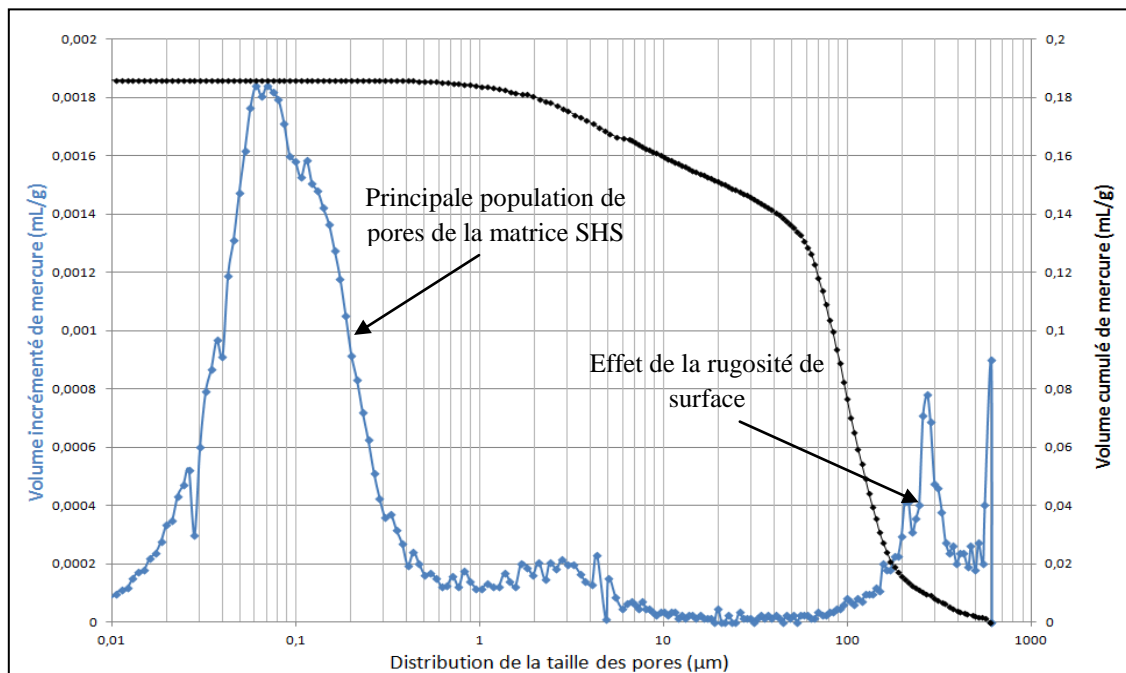


Figure IV. 14 : Distribution de la taille des pores d'une matrice après élaboration par SHS (préforme consolidée par 5 μ m de SiC)

IV.2.2/ Tests de traction

IV.2.2.1/ Introduction

La courbe de traction exprimée par la contrainte en fonction de la déformation permet d'estimer les paramètres élastiques (ε_e et σ_e), les paramètres à rupture (ε_r et σ_r), et le module d'Young à l'origine (E) du matériau.

Le module d'Young (E), ou module d'élasticité, est une constante qui relie la contrainte à la déformation par la loi de Hooke ($\sigma = E \times \varepsilon$). Cette loi d'élasticité traduit la proportionnalité entre la déformation et la contrainte.

Pour une même force appliquée, un matériau dont le module d'élasticité est élevé aura une déformation plus faible qu'un matériau dont le module est faible.

Le domaine élastique constitue la première partie linéaire de la courbe de traction. La limite d'élasticité traduit la limite à laquelle le matériau cesse de se déformer élastiquement, pour débiter son endommagement, c'est-à-dire une déformation irréversible. Un matériau cassant dans le domaine élastique est dit « fragile », puisqu'il ne s'endommage pas. Lorsque le matériau rompt, la contrainte relevée est appelée contrainte à rupture (σ_r).

La Figure IV. 15 présente un exemple de courbe obtenue après un essai de traction cyclée sur un CMC à base de fibres Hi-Nicalon et densifié par voie gazeuse CVI (A40C). Comme décrit dans le Chapitre I, le premier domaine linéaire correspond à la déformation élastique du matériau, le domaine non linéaire suivant traduit la microfissuration de la matrice jusqu'à saturation, et la dernière zone linéaire correspond à la reprise de l'effort par les fibres jusqu'à la rupture du composite.

Ce matériau présente une contrainte à rupture σ_r d'environ 340MPa, une déformation à rupture ε_r de 0,85% et un module d'Young E de 190GPa. Sa limite d'élasticité σ_e est d'environ 95MPa.

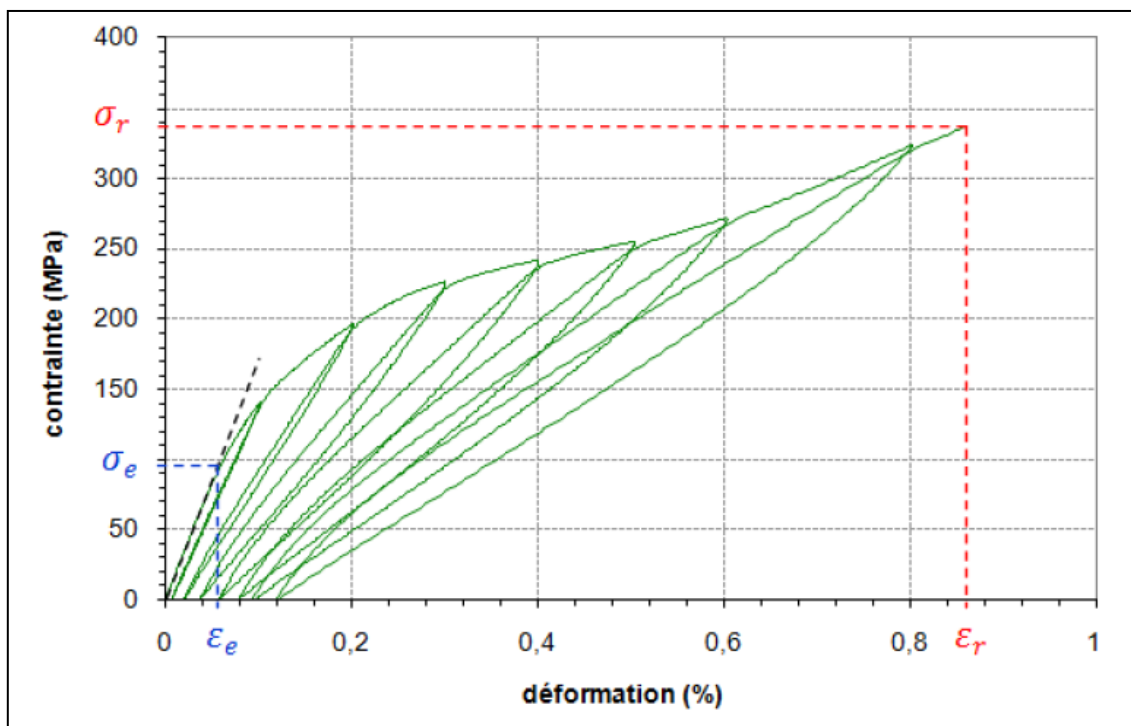


Figure IV. 15 : Exemple d'une courbe de traction cyclée d'un composite à matrice céramique A40C

IV.2.2.2/ Protocole expérimental

Les tests de traction ont été effectués sur des matériaux composites élaborés selon les mêmes conditions expérimentales :

- préformes fibreuses consolidées par cinq micromètres de carbure de silicium ;
- imprégnation de poudres en suspension par procédé APS ($\text{Si}/\text{SiO}_2=3$; 15% v) ;
- synthèse de la matrice par réaction SHS ($200^\circ\text{C}/\text{min}$, 20bar).

Dans le but d'éviter les contraintes thermiques durant le refroidissement, la vitesse de descente en température est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ après le palier à 1430°C .

La matrice de ces matériaux composites est composée d'environ 75% en masse d'oxynitride de silicium et 25% en masse de nitrure de silicium. La quantité de silicium résiduel est négligeable (inférieure à 1% m).

La porosité ouverte est de l'ordre de 15%.

La taille des éprouvettes dépend de la taille du moule APS disponible. Une préforme fibreuse de dimension $70*30*3,3\text{mm}$ est découpée, imprégnée par APS puis la synthèse de la matrice est réalisée dans le réacteur.

Après réaction SHS, l'éprouvette est à nouveau découpée en deux barreaux de tailles égales de dimension $70*15*3,3\text{ mm}$ afin que des talons ou des plaquettes en aluminium soient collés avec de la colle structurale pour effectuer le test de traction (Figure IV. 16).



Figure IV. 16 : À gauche, éprouvette imprégnée par APS et à droite, l'éprouvette découpée en deux barreaux de tailles égales après la réaction SHS pour le test de traction

Dans le cas où l'éprouvette est collée dans des talons en aluminium, la mesure de la déformation s'effectue par l'intermédiaire de deux extensomètres à couteaux longitudinaux sur les tranches en vis-à-vis ($L_0=25\text{mm}$). Il s'agit de deux couteaux, supposés solidaires de l'éprouvette à tester, qui déforment un jeu de lames élastiques équipées de jauges de déformation.

En revanche, lorsque la longueur utile de l'éprouvette n'est pas suffisante pour utiliser les extensomètres à couteaux, comme c'est le cas pour l'utilisation de plaquettes en aluminium collées directement sur le matériau, la mesure de la déformation s'effectue par l'intermédiaire de deux jauges de contrainte (Figure IV. 17).

L'utilisation de deux moyens de contrôle de la déformation permet de s'assurer d'une sollicitation mécanique homogène.

La valeur de la déformation utilisée pour tracer les courbes correspond à la moyenne des deux extensomètres ou des deux jauges.

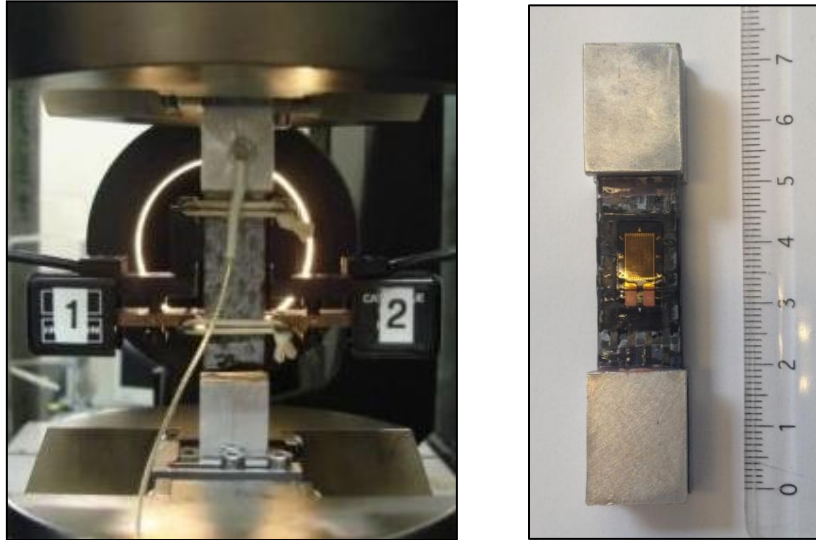


Figure IV. 17 : Mesure de la déformation des matériaux par des extensomètres à couteaux à gauche, et par des jauges de contrainte à droite

La mesure de la section du matériau est réalisée avec un pied à coulisse. Les tests mécaniques sont effectués avec une vitesse de déplacement de 0,05mm/min pour les tractions monotones et de 0,1mm/min pour la traction cyclée.

Au cours des différents essais mécaniques, un capteur piézo-électrique est placé sur l'un des mors de la machine de traction afin de recueillir les ondes acoustiques associées à l'endommagement du matériau. Le seuil d'acquisition est fixé à 45dB, de manière à n'enregistrer aucune activité acoustique lorsque l'éprouvette est en place dans les mors mais non sollicitée mécaniquement. Le nombre de coups désigne le nombre de fois où le seuil est dépassé.

L'émission acoustique est définie comme étant un phénomène de libération d'énergie élastique sous forme d'ondes élastiques au sein d'un matériau, durant des processus dynamiques de déformation. Ces ondes se propagent dans le matériau et sont captées par un transducteur. De cette manière, il est possible d'analyser l'endommagement en cours de test. L'augmentation de la contrainte provoque le développement des microfissures qui tendent vers des fissures de plus en plus grandes, responsables de la rupture.

La Figure IV. 18 montre le sens chaîne et le sens trame des structures fibreuses. Pour les tests de traction, les éprouvettes ont toutes été sollicitées selon le sens trame (donc perpendiculairement au sens chaîne).

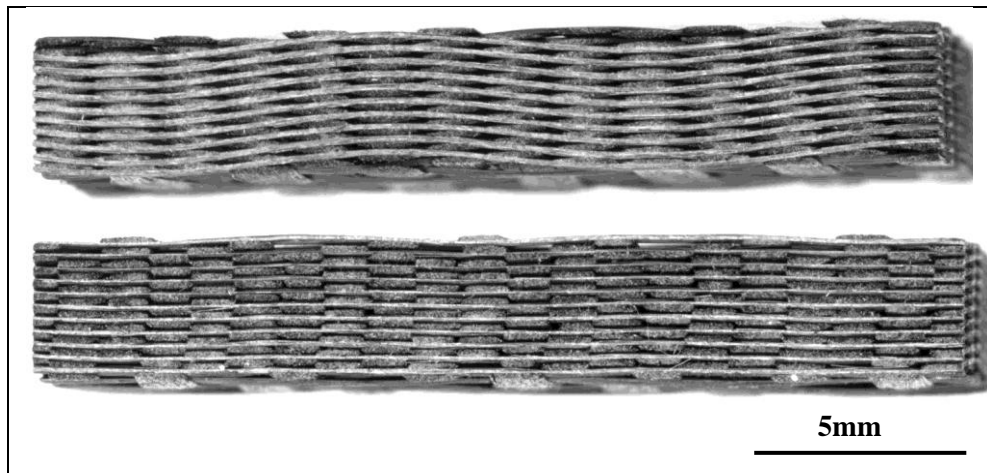


Figure IV. 18 : Sens chaîne (en haut), sens trame (en bas) du matériau composite testé en traction

IV.2.2.3/ Analyse des courbes de comportement

✚ Tractions monotones

Les courbes de traction et d'émission acoustique de deux éprouvettes sont présentées à la Figure IV. 19.

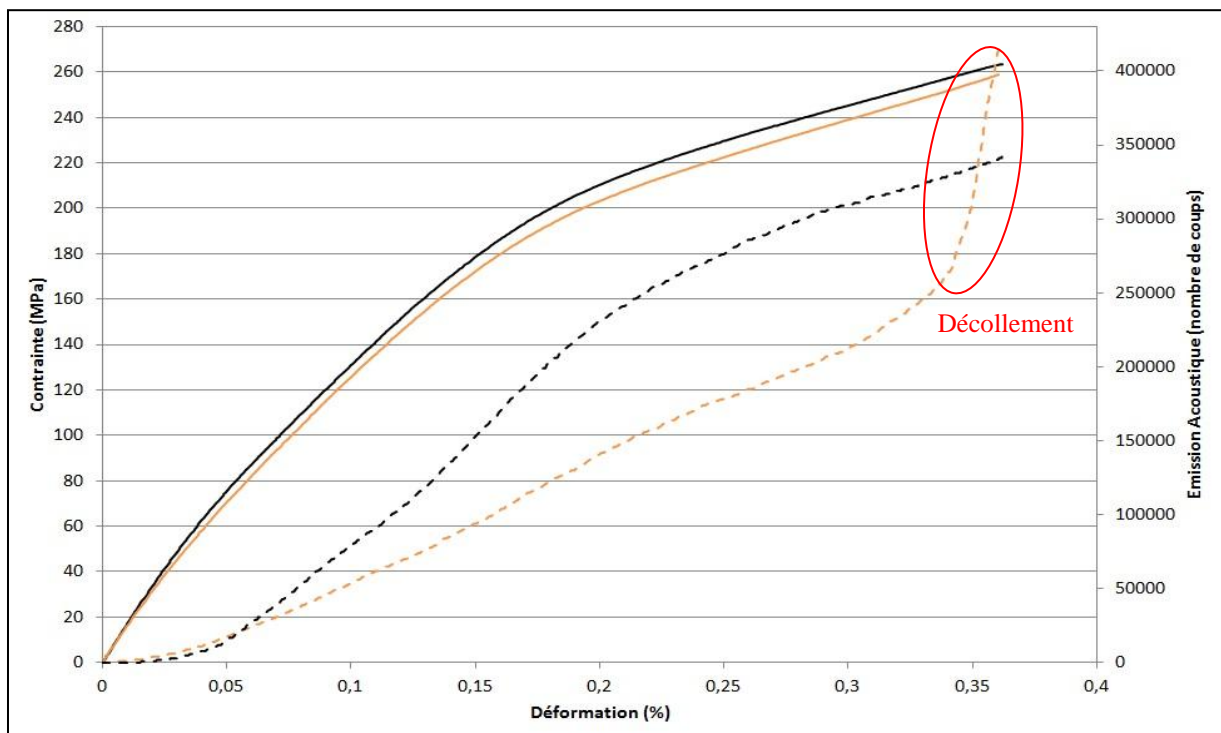


Figure IV. 19 : Courbes de traction et d'émission acoustique de matériaux composites avec talons en aluminium (extensomètres)
(courbes en trait plein : contrainte ; courbes en pointillé : émission acoustique)

Les deux courbes de la contrainte en fonction de la déformation sont similaires, démontrant le même comportement mécanique des éprouvettes.

En revanche, la fin de la courbe n'indique pas la valeur de la contrainte à rupture puisqu'en réalité les matériaux n'ont pas cassé. En effet, lorsque la contrainte atteint environ 240MPa, les couches superficielles des matériaux ont cédé et glissé dans l'un des deux talons en aluminium (Figure IV. 20). La pression des mors n'est appliquée que sur les parties pleines des talons. Ainsi, seules les premières couches de surface de l'éprouvette sont sollicitées, engendrant des contraintes locales élevées et favorisant le décollement. Ce glissement du matériau dans les mors se traduit par un changement brutal de pente dans la courbe d'émission acoustique.

Cependant, l'affaissement marqué des courbes à partir de 180MPa traduit le début de la saturation matricielle. Le nombre de coups d'émission acoustique augmente progressivement avec la déformation.

Il est alors possible de calculer les propriétés élastiques, sensiblement les mêmes pour les deux matériaux :

$$E_{0-0,025} = 153\text{GPa} \pm 3$$

$$\sigma_e = 40\text{MPa} \pm 3$$

$$\varepsilon_e = 0,025$$



Figure IV. 20 : Décollement de l'éprouvette dans le talon durant l'essai de traction

Dans le but de pallier le problème de décollement dans les mors et afin de tracer une courbe de comportement mécanique complète jusqu'à la contrainte à rupture, des plaquettes en aluminium ont été collées directement sur l'éprouvette. Ainsi, le serrage des mors s'effectue sur le matériau, empêchant les premières couches de surface de glisser.

La Figure IV. 21 présente l'évolution de la contrainte et du nombre de coups par émission acoustique en fonction de la déformation de trois nouvelles éprouvettes lors d'essais de traction monotone.

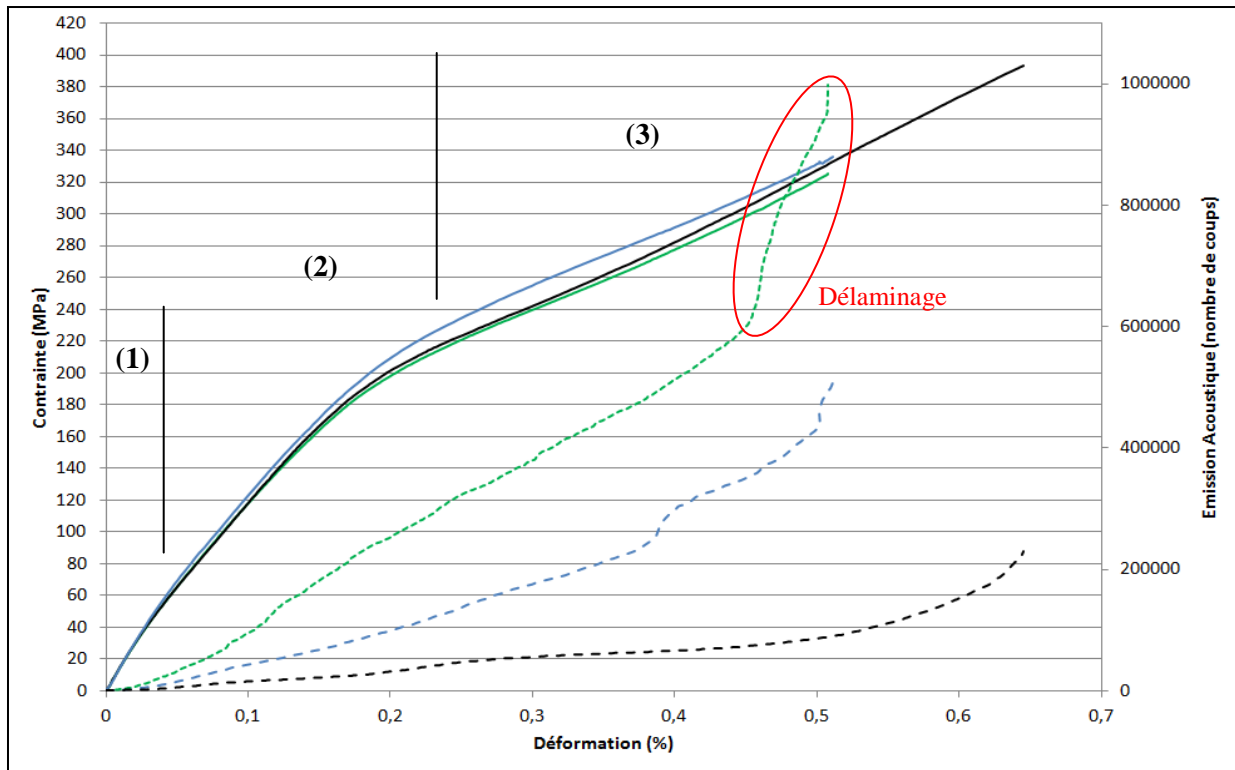


Figure IV. 21 : Courbes de traction monotone et d'émission acoustique de matériaux composites avec plaquettes en aluminium (jauges de contraintes)
(courbes en trait plein : contrainte ; courbes en pointillé : émission acoustique)

Les trois courbes se superposent, traduisant ici aussi un comportement mécanique endommageable reproductible.

Elles décrivent un comportement mécanique classique d'un composite à matrice céramique, comprenant une partie linéaire (1), une fissuration matricielle (2) et la reprise de l'effort par les fibres à partir de 240MPa (3), jusqu'à rupture du matériau.

Cette dernière s'est produite dans la zone utile et sous la forme d'un délaminage pour la totalité des éprouvettes (Figure IV. 22). Les courbes d'émission acoustique permettent de situer le début de ce phénomène de délaminage pour une contrainte comprise entre 280 et 300MPa.

Une éprouvette a cependant cassé pour une contrainte proche de 400MPa, contrairement aux deux autres dont les contraintes à rupture sont d'environ 320 et 330MPa. Cette différence peut être expliquée par les dimensions de l'éprouvette et donc par un effet d'échelle. En effet, la longueur de cette dernière était de l'ordre de 55mm, au lieu de 70mm. Pour une sollicitation mécanique identique, une éprouvette de plus grande taille présente plus de risques de rupture qu'une petite.

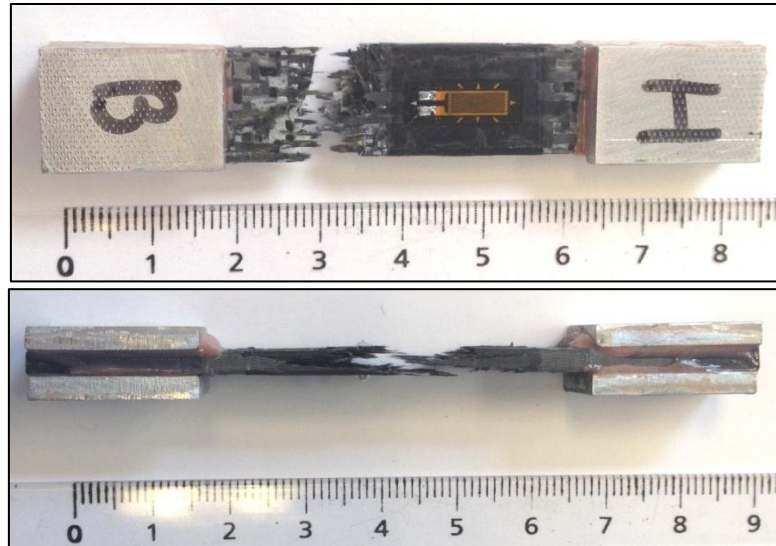


Figure IV. 22 : Délaminage du matériau composite provoquant sa rupture lors d'un essai de traction

Le Tableau IV. 3 réunit les différentes propriétés mécaniques des éprouvettes testées en traction monotone.

Eprouvette	E (GPa)	σ_e (MPa)	σ_{rup} (MPa)	ϵ_{rup} (%)
1	143 ± 3	40-45	323	0,5
2	145 ± 3		393	0,65
3	147 ± 3		336	0,51

Tableau IV. 3 : Propriétés mécaniques des éprouvettes testées

Hormis la valeur de la contrainte à rupture, les matériaux présentent des propriétés mécaniques similaires. Le module d'Young et la limite élastique sont respectivement de l'ordre de 145GPa et 40MPa. L'endommagement de la matrice du composite débute donc pour une contrainte relativement peu élevée puisque, à titre de comparaison, un matériau de type A40C (CMC référence élaboré par CVI) possède un module d'Young de 190GPa et une limite élastique de 95MPa.

Cette différence peut s'expliquer par l'aspect de la microstructure de la matrice obtenue par réaction SHS, microporeuse par endroit. Ces pores, dont la taille moyenne est comprise entre 200 et 300nm, génèrent des concentrations de contrainte durant la sollicitation mécanique, provoquant le départ de fissures. C'est pour cette raison également que le nombre de coups en émission acoustique augmente de manière significative à partir de 40MPa.

Cette analyse est par ailleurs en bon accord avec les tests de nanoindentation effectués sur la matrice et qui ont montré un module d'Young inférieur à celui attendu par rapport aux céramiques massives ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Si_3N_4) et à la loi des mélanges.

En revanche, les déformations à rupture plus faibles, comparativement à celle d'un matériau de type A40C, traduisent une rigidité plus élevée des fibres en carbure de silicium employées dans le cadre de ce travail de thèse (Hi-Nicalon S, fibres céramiques de troisième génération). En effet, les fibres utilisées pour un CMC A40C sont des fibres Nicalon de première génération, présentant une rigidité intrinsèque moins élevée que les fibres des générations supérieures.

La forte élévation de la température engendrée par la réaction SHS durant l'élaboration sous pression (jusqu'à 300°C en quelques secondes) ne semble pas altérer les propriétés mécaniques du renfort

fibreux. En effet, les valeurs des contraintes à rupture obtenues sont en adéquation avec celle attendue pour un composite dont le renfort fibreux est composé de fibres Hi-Nicalon S. La couche de consolidation en carbure de silicium CVI de cinq micromètres d'épaisseur garantit parfaitement l'intégrité mécanique des fibres.

Traction cyclée

La Figure IV. 23 présente la courbe de traction cyclée obtenue après six cycles de charge-décharge jusqu'à rupture du matériau.

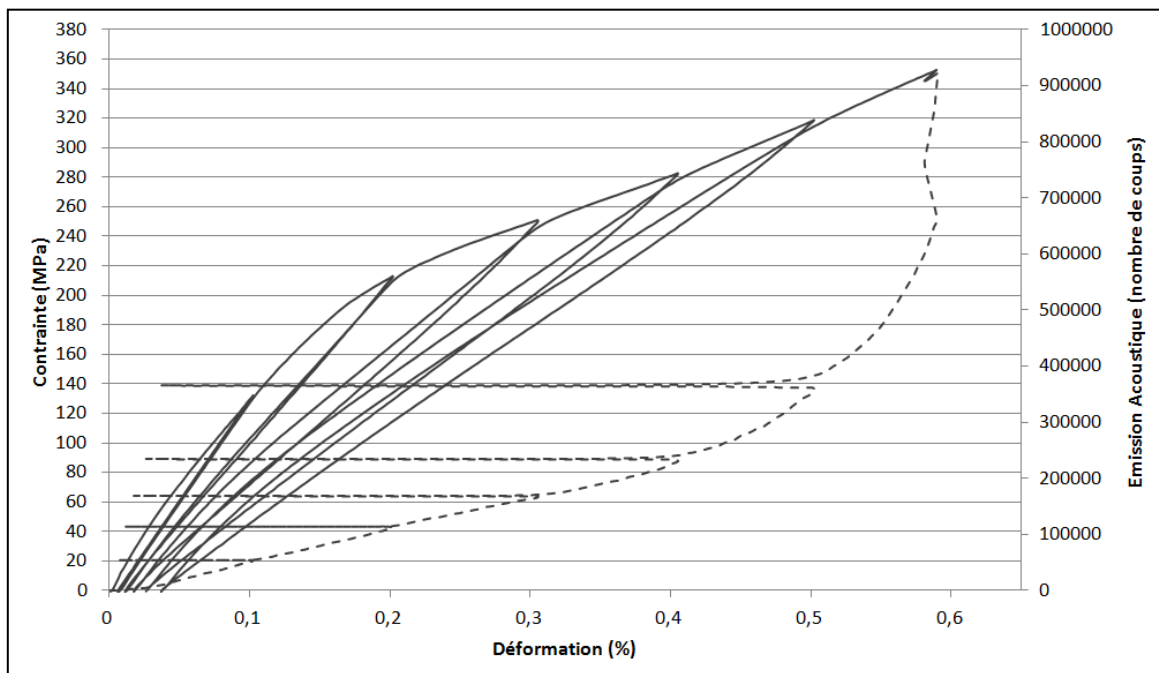


Figure IV. 23 : Courbes de traction cyclée et d'émission acoustique de matériaux composites avec plaquettes en aluminium (jauges de contraintes)
(courbe en trait plein : contrainte ; courbe en pointillé : émission acoustique)

Les propriétés mécaniques de cette éprouvette sont les suivantes :

- Module d'Young $E = 158\text{GPa} \pm 3$;
- Limite élastique $\sigma_e = 40\text{MPa} \pm 3$;
- Contrainte à rupture $\sigma_r = 350\text{MPa}$;
- Déformation à rupture $\varepsilon_r = 0,59$.

La courbe d'émission acoustique est similaire aux précédentes et le nombre de coups augmente progressivement en fonction de la déformation. Le délaminage et la rupture des fibres débutent pour une contrainte proche de 320MPa. Au cours de la dernière charge ayant conduit à la rupture du matériau, la reprise de l'émission acoustique avant d'atteindre la contrainte maximale du cycle précédent (ouverture de la courbe) traduit des phénomènes supplémentaires de rupture. Bien que l'interprétation de ces derniers soit difficile à partir d'un seul test de traction cyclée, il est probable qu'ils traduisent des ruptures de fibres ou des glissements fibres/matrice supplémentaires.

L'ouverture des cycles fournit des informations concernant les glissements et la dégradation de l'interface fibres/matrice dans les zones endommagées, mais aussi sur les contraintes de cisaillement interfacial et les déformations résiduelles. Au cours du chargement, des glissements fibres/matrice se produisent et un réseau de fissures se crée. Lors du déchargement, une inversion du sens de glissement s'initie selon la direction de la fissure matricielle. Les fissures se referment en fonction de la décharge et les fibres glissent à nouveau pour reprendre leur position initiale. Dans la zone endommagée, les fibres n'ont pas entièrement repris leur position initiale et les contraintes résiduelles en résultant conduisent à l'apparition d'une déformation résiduelle permanente.

Plus les cycles sont ouverts et éloignés du point d'origine, plus l'intensité du frottement de cisaillement interfacial est faible, et plus la déformation résiduelle est importante. Ici, la déformation résiduelle maximale ($\varepsilon = 0,037$) représente seulement environ 6% de la valeur de la déformation à rupture, justifiant ainsi le bon travail de l'interphase lors de la sollicitation mécanique. A titre comparatif, la déformation résiduelle maximale pour un composite de type A40C représente environ 15% de la valeur de la déformation à rupture.

Le module sécant correspond au rapport de la contrainte maximale d'un cycle sur la déformation initiale de ce même cycle [Siron, 96].

La largeur à mi-hauteur des cycles d'hystérésis (Figure IV. 24) et l'évolution du module sécant (Figure IV. 25) à chaque boucle d'hystérésis traduisent la progression de l'endommagement dans le matériau jusqu'à la rupture.

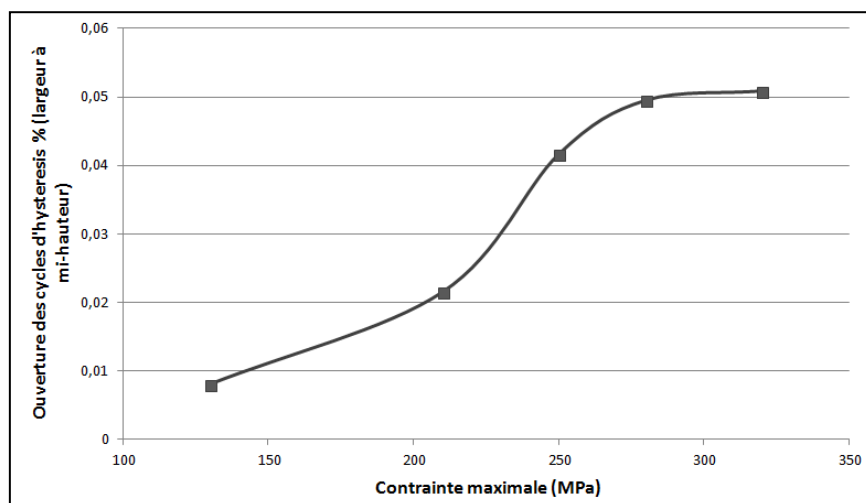


Figure IV. 24 : Evolution de l'ouverture des cycles d'hystérésis de l'éprouvette en traction cyclée en fonction de la contrainte maximale

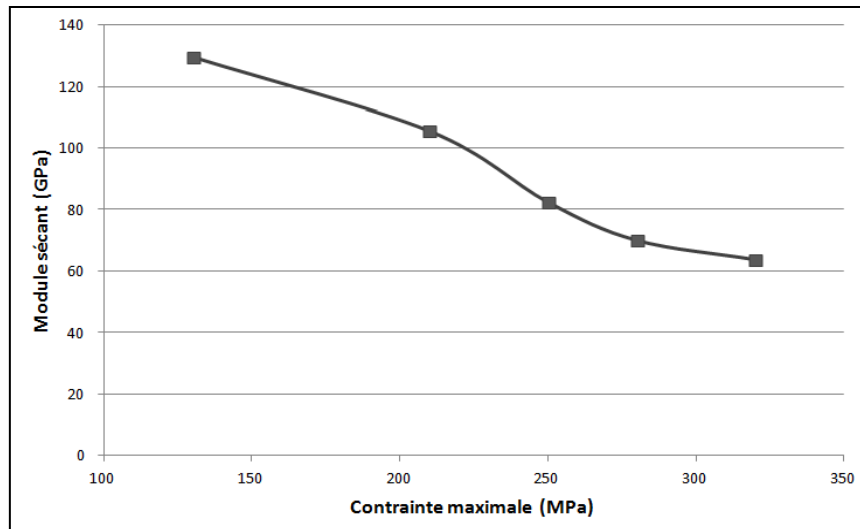


Figure IV. 25 : Evolution du module sécant de l'éprouvette en traction cyclée en fonction de la contrainte maximale

Lorsque la contrainte appliquée est supérieure à la contrainte de saturation de la fissuration matricielle, le module sécant ainsi que l'ouverture relative des boucles d'hystérésis tendent progressivement vers une valeur asymptotique. Dans le cas d'un composite fissuré, une réduction du pourcentage volumique de fibres, due à la rupture progressive du renfort au cours d'un essai de traction, entraîne une perte de rigidité (diminution du module élastique apparent), un élargissement important des boucles d'hystérésis et une augmentation de la déformation résiduelle.

L'endommagement du composite avant sa rupture, est principalement lié à la fissuration multiple de la matrice et aux mécanismes qui lui sont associés tels que la décohésion interfaciale, les glissements fibres/matrice ou encore les transferts de charge.

Les résultats de traction cyclée permettent de comparer les progressions d'endommagement de différents matériaux. Dans ce but, et en prévision d'études ultérieures, les évolutions du paramètre d'endommagement D ainsi que de la déformation résiduelle en fonction de la contrainte maximale sont présentées dans l'ANNEXE 4.

IV.3/ Conclusions

Les premières caractérisations de ce matériau composite à nouvelle matrice céramique ont été réalisées.

Un test en vieillissement sous air humide en température (170 heures à 1400°C sous 50kPa d'eau) a été effectué pour appréhender le comportement de la matrice. Cette dernière était composée d'environ 85% en masse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et d'environ 15% en masse de Si_3N_4 avant l'oxydation (le taux de silicium résiduel après élaboration est négligeable).

Après les 170 heures de palier en température, il existe un front d'oxydation dans les échantillons, la quantité d'azote étant à son maximum au centre et égale à zéro près des surfaces. L'oxynitride de silicium, le nitrure de silicium et le carbure de silicium sont oxydés en silice sous la forme cristobalite. La microstructure de la matrice apparaît normale au cœur du matériau mais révèle des porosités de tailles élevées près des surfaces, et les interphases semblent avoir été consommées.

En surface, la couche de silice créée protégeant le matériau s'écaille, traduisant l'endommagement de l'état de surface.

Les courbes montrent une prise de masse élevée durant les vingt premières heures de palier, correspondant à la création de cette silice protectrice, pour petit à petit tendre vers une asymptote. Des comportements différents pour les deux matériaux sont observés. Pour le composite dont les fibres sont consolidées par un micromètre de SiC, la prise de masse continue à augmenter, démontrant que la silice continue à se former et que, par conséquent, la vitesse de croissance de cette dernière reste supérieure à sa vitesse de volatilisation. En revanche, dans le cas du matériau dont les fibres sont consolidées par cinq micromètres de SiC, la courbe se stabilise au bout de quarante heures de traitement, signifiant qu'il y a autant de silice créée que de silice volatilisée, et que le matériau se consomme. Cette différence de comportement peut s'expliquer par une quantité relative de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ plus élevée et une quantité relative de SiC plus faible dans le matériau 1 μm (le carbure de silicium étant moins stable que l'oxynitride de silicium sous oxydation).

Le comportement sous oxydation humide des matériaux élaborés par SHS aurait dû être comparé à celui de matériaux de référence $\text{SiC}_{[\text{f}]}/\text{SiC}_{[\text{m}]}$ élaborés par CVI, mais ces derniers n'étaient pas disponibles pour le début du test.

Les caractérisations mécaniques de la matrice par nanoindentation ont révélé un module de rigidité de l'ordre de 100GPa et un module de dureté d'environ 8GPa. La dispersion des valeurs traduit l'hétérogénéité de la matrice. En réalité, les modules calculés semblent relativement faibles compte tenu de la composition de la matrice mais peuvent s'expliquer par la microporosité de la matrice, intrinsèque à la synthèse par réaction SHS.

Par ailleurs, des tests en traction suivant différentes configurations de préparation des éprouvettes ont été effectués.

Le module d'Young du composite à matrice $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est compris entre 140 et 150GPa, avec une limite élastique déterminée par émission acoustique d'environ 40MPa et une déformation à rupture d'environ 0,6%. A titre de comparaison, un composite de type A40C ($\text{SiC}_{[\text{f}]}/\text{Si-B-C}_{[\text{m}]}$ élaboré par CVI) possède un module d'Young de l'ordre de 190GPa, une limite élastique d'environ 90MPa et une déformation à

rupture d'environ 0,85%. Cette différence s'explique ici aussi par la microstructure poreuse de la matrice SHS dont la fissuration débute pour une contrainte plus faible.

La contrainte à rupture des matériaux est comprise, quant à elle, entre 320 et 390MPa. La rupture s'opère principalement par délaminage, les fibres commençant à se rompre à partir de 300MPa.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était l'élaboration d'un composite à matrice céramique par un ou plusieurs procédés alternatifs au procédé CVI.

En effet, depuis une dizaine d'années, le champ d'utilisation des CMC n'est plus réduit au secteur spatial ou militaire mais s'étend au marché très concurrentiel de l'aéronautique civil, avec ses propres contraintes de cadence et de coûts de production.

Ainsi, cette étude a été orientée sur le développement et la caractérisation d'un composite à matrice céramique comportant un nouveau matériau de matrice, associé à un procédé d'élaboration encore jamais utilisé dans ce domaine.

En effet, l'oxynitride de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) présente des propriétés intrinsèques remarquables telles qu'une excellente résistance à l'oxydation, supérieure à celle du carbure de silicium, une faible densité, une bonne thermostabilité et des propriétés mécaniques intéressantes. Ces caractéristiques en font une céramique thermostructurale prometteuse.

Le procédé SHS (Self propagating High temperature Synthesis) permet de synthétiser, entre autres, des céramiques d'une grande pureté avec des temps d'élaboration courts. Il s'agit d'un procédé simple et peu coûteux.

En nitrurant sous pression un mélange de silice et de silicium dans les bonnes proportions, une réaction chimique exothermique de type SHS conduit à la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Cette réaction s'initie à la température de fusion du silicium, soit 1416°C .

Malgré l'exothermie de la réaction, la température d'élaboration est compatible avec la thermostabilité des fibres en carbure de silicium de dernière génération et, de surcroît, la réaction peut être effectuée au sein d'une préforme. L'oxynitride de silicium est ainsi synthétisé sans ajout de frittage susceptible de limiter les performances du composite.

L'objectif a été, dans un premier temps, de combler les porosités de la préforme, par imprégnation d'un mélange de poudres puis, dans un second temps, d'amorcer une réaction chimique *in situ*, sous pression gazeuse, conduisant à une matrice à base $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Pour cela, des poudres commerciales de silicium et de silice sont broyées séparément par attrition. Leur granulométrie est ajustée à 600nm (diamètre médian), cette taille assurant, à la fois, une bonne réactivité et un bon remplissage des porosités de la préforme fibreuse.

Après un traitement de pré-oxydation du silicium, à 600°C sous air, afin d'accroître sa mouillabilité dans l'eau, une suspension aqueuse est préparée à partir d'un mélange Si-SiO₂. Les deux poudres sont mélangées selon les proportions requises par la stœchiométrie de la réaction SHS. Le silicium et la silice présentant la même chimie de surface, la stabilisation électrostatique s'effectue par augmentation du pH jusqu'à 9, en ajoutant une base forte, le tétraméthylammonium hydroxyde ou TMAH. Cette valeur garantit sa stabilité pendant, au moins, le temps nécessaire à l'imprégnation des poudres dans la préforme fibreuse.

L'imprégnation des poudres dans une préforme constituée de fibres SiC Hi-Nicalon S revêtues d'une interphase PyC et d'une couche de consolidation SiC d'un ou cinq micromètres d'épaisseur, s'effectue par procédé APS. Ainsi, 50 à 55% de la porosité initiale de la préforme est comblée.

Une matrice à base d'oxynitride de silicium est synthétisée par réaction SHS dans les porosités des deux types de préformes fibreuses. La pression et la vitesse de montée en température sont les paramètres d'élaboration prépondérants qui régissent la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Pour une même vitesse de montée en température, la pression agit principalement sur la réactivité du système et sur la vivacité de la réaction. En effet, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation de l'activité chimique de la phase gazeuse. Ainsi, plus la pression est élevée, plus la température d'amorçage de la réaction SHS est faible, et plus l'exothermie mesurée est forte (+300°C pour une pression de 30bar). Dans certaines conditions, les fibres céramiques sont donc soumises, en quelques secondes, à une température dépassant 1550°C.

La vitesse de montée en température est un paramètre clé et déterminant pour la nature de la microstructure, ainsi que pour la composition de la matrice. En effet, une faible vitesse de montée en température (inférieure à 100°C/min) a pour effet de favoriser la réaction de nitruration du silicium au détriment de la réaction SHS, conduisant à la synthèse de l'oxynitride de silicium. La matrice est alors essentiellement composée de nitrure de silicium, de grains de silice et d'une faible proportion d'oxynitride de silicium.

En revanche, lorsque la vitesse de montée en température est supérieure à 100°C/min, la réaction SHS devient prépondérante par rapport à la réaction de nitruration du silicium, la matrice est alors majoritairement constituée d'oxynitride de silicium.

Pour une pression d'élaboration de 20bar et une vitesse de montée en température de 200°C/min, la matrice synthétisée est constituée à 95% en masse de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

L'oxydation *in situ* de la poudre de silicium, préalablement imprégnée par procédé APS, est favorable à la densification par l'augmentation de volume induit par sa transformation chimique en silice. La température et la durée du palier d'oxydation ont été choisies pour éviter de dégrader le renfort fibreux. Ainsi, un traitement thermique à 900°C sous air pendant 1h15 effectué avant la réaction SHS permet de synthétiser une matrice composée d'environ 70 à 80% en masse d'oxynitride de silicium et permet d'atteindre une porosité résiduelle après réaction SHS de l'ordre de 20% pour une préforme fibreuse consolidée par un micromètre de SiC, et de l'ordre de 12% pour une préforme dont les fibres sont revêtues d'une couche de SiC de cinq micromètres d'épaisseur.

Le procédé PIP, consistant à transformer une résine en céramique par pyrolyse, a pour but de compléter la densification du matériau composite, dont la porosité résiduelle après réaction SHS est principalement dépendante de la quantité de poudres introduites par APS. Trois étapes d'imprégnation-pyrolyse d'une résine précéramique, précurseur de nitrure de silicium, sont réalisées. La pyrolyse à 1100°C conduit à un résidu céramique amorphe tandis qu'un traitement thermique à 1500°C permet sa cristallisation en Si_3N_4 .

Par cette méthode, le taux de porosité ouverte des préformes consolidées par cinq micromètres de carbure de silicium est d'environ 5% après les trois pyrolyses et reste inférieur à 10% après le traitement thermique à 1500°C.

Au cours de cette étude, un test des matériaux en vieillissement sous air humide, ainsi que des caractérisations mécaniques, ont également été réalisés.

Les courbes issues du test en vieillissement humide en température (170 heures à 1400°C sous 50kPa d'eau) montrent une prise de masse élevée les vingt premières heures en palier, correspondant à la formation d'une couche de silice protectrice, pour peu à peu tendre vers une asymptote. Des comportements différents pour les deux matériaux testés sont observés. Pour le matériau ayant une couche de consolidation d'un micromètre d'épaisseur, la prise de masse se poursuit tout au long du test, démontrant que la silice continue à se former et que, par conséquent, la vitesse de croissance de cette dernière reste supérieure à sa vitesse de volatilisation. En revanche, dans le cas du matériau 5µm, la courbe se stabilise au bout de quarante heures de traitement, signifiant qu'il y a autant de silice créée que de silice volatilisée, et que le matériau se consomme. Cette différence de comportement peut s'expliquer par une quantité relative de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ plus élevée et une quantité relative de SiC plus faible dans le matériau 1µm (SiC s'oxydant plus rapidement que $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$).

La nanoindentation a révélé un module d'Young de la matrice SHS de l'ordre de 100GPa et une dureté d'environ 8GPa. Ces valeurs, relativement faibles, peuvent être expliquées par la microporosité de la matrice, intrinsèque à la synthèse par réaction SHS.

Les caractérisations mécaniques par traction ont révélé un module d'Young compris entre 140 et 150GPa, avec une limite élastique d'environ 40MPa et une déformation à rupture d'environ 0,6%. La contrainte à rupture des matériaux est comprise entre 320 et 390MPa. La rupture s'opère principalement par délaminage, les fibres commençant à se rompre à partir de 300MPa.

Les caractérisations en traction du composite mériteraient d'être poursuivies sur des matériaux dont une partie de la silice est apportée par oxydation partielle de la poudre de silicium, mais également sur des matériaux ayant subi trois cycles PIP. En effet, ces deux étapes combinées ont pour but de densifier davantage le composite, améliorant probablement ses propriétés élastoplastiques.

D'un point de vue industriel, le procédé SHS est intéressant puisque les matériaux peuvent être synthétisés et mis en forme en une seule étape. En effet, les réactions se produisent dans des temps courts et directement dans les porosités d'une préforme fibreuse.

Ce procédé ouvre la voie à un large panel de poudres réactives pouvant être utilisées dans l'élaboration d'un matériau de matrice. Quelques réactions SHS permettant de synthétiser des matrices potentiellement intéressantes concernant l'utilisation des CMC sont présentées dans l'ANNEXE 5.

Enfin, ce travail de thèse a fait l'objet d'un dépôt de brevet de la part de SAFRAN HERAKLES (FR14 56895).

Références bibliographiques

- [Abovyan, 01] L. S. Abovyan *et al.* Synthesis of alumina-silicon carbide composites by chemically activated self-propagating reactions. *Ceramics International* 27, p. 163, 2001.
- [Ainger, 60] F. W. Ainger and J. M. Herbert. The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids. *Special Ceramics*, edited by P. Popper. Academic press, New York, p. 168, 1960.
- [Albano, 99] M. P. Albano *et al.* Dispersion of concentrated aqueous $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ slips with tetramethylammonium hydroxide. *Ceramics International* 25, p. 13, 1999.
- [Anderson, 54] O. L. Anderson *et al.* Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 37, p. 573, 1954.
- [Anderson, 64] A. C. Anderson *et al.* Silicon Oxynitride: A meteoritic mineral. *Science* 146, p. 256, 1964.
- [Baïlon, 00] J. P. Baïlon *et al.* Des matériaux, 3^{ème} édition. Presses internationales polytechniques, 2000.
- [Balat, 96] M. J. H. Balat. Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 16, p. 55, 1996.
- [Barta, 85] J. Barta *et al.* Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ for high performance radomes. *Materials Science and Engineering*, vol. 71, p. 265, 1985.
- [Bergman, 90] B. Bergman *et al.* The influence of different oxides on the formation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ from SiO_2 and Si_3N_4 . *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 6, p. 3, 1990.
- [Bertrand, 98] S. Bertrand. The thermal gradient - pulse flow CVI process : a new chemical vapor infiltration technique for the densification of fibre preforms. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, p. 857, 1998.
- [Billy, 81] M. Billy *et al.* Preparation and properties of new silicon oxynitride based ceramics. *Ceramics International*, vol. 7, p. 379, 1981.
- [Boch, 79] P. Boch *et al.* Elastic properties of silicon oxynitride. *Journal of Materials Science*, vol. 14, p. 379, 1979.

[Bockowski, 97] M. Bockowski *et al.* Combustion synthesis of aluminium nitride under high pressure of nitrogen and nitrogen-argon mixtures. *Journal of Materials Synthesis Processing*, vol. 5, p. 449, 1997.

[Bokros, 69] J. C. Bokros. Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon. *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 5, p. 1-118, 1969.

[Bouillon, 91] E. Bouillon *et al.* Composition-microstructure-properties relationships in ceramic monofilaments resulting from the pyrolysis of a polycarbosilane precursor at 800°C to 1400°C. *Journal of Materials Science*, vol. 25, p. 1517, 1991.

[Bowden, 98] M. E. Bowden *et al.* A new, low-temperature polymorph of O'-SiAlON. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 8, p. 2188, 1998.

[Brosset, 64] C. Brosset *et al.* Crystal structure of silicon oxynitride, Si₂N₂O. *Nature*, Vol. 201, Issue 4925, p. 1211, 1964.

[Bunsell, 00] A. R. Bunsell *et al.* Fine diameter ceramic fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, p. 2249, 2000.

[Bunsell, 05] A. R. Bunsell. High-performance fibers. *Encyclopedia of materials : Science et Technology* (Second Edition), p. 1-10, 2005.

[Bunsell, 06] A. R. Bunsell *et al.* A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibers. *Journal of Material Science*, vol. 41, p823, 2006.

[Cabrero, 09] J. Cabrero. Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice céramique pour les réacteurs de quatrième génération. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2009.

[Cahn, 04] R. W. Cahn *et al.* *Encyclopedia of materials science and technology*, Wiley-VCH, Germany, 2004.

[Cao, 85] G. Z. Cao *et al.* Phase equilibrium studies in Si₂N₂O-containing systems : I. Phase relation in the Si₂N₂O-Al₂O₃-Y₂O₃ system. *International Journal of High Technology Ceramics*, vol.1, p. 119, 1985.

[Chang, 00] F. W. Cheng *et al.* The nitridation kinetics of silicon powder compacts. *Thermochimica Acta* 354, p. 71, 2000.

[Cheng, 13] H. Cheng *et al.* In situ synthesis of Si₂N₂O-Si₃N₄ composite ceramics using polysilyloxycarbodiimide precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, p. 2181, 2013.

[Chollon, 95] G. Chollon, « Fibres céramiques à base de carbure de silicium et à faible taux d'oxygène ». Thèse de doctorat, université Bordeaux 1, 1995.

[Chollon, 00] G. Chollon. Oxidation behavior of ceramic fibres from the Si-C-N-O system and related sub-system. Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, p. 1959, 2000.

[Christin, 02] F. Christin. Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites. Advanced Engineering Materials, vol. 4 (12), p. 903, 2002.

[Christin, 05] F. Christin. A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices : from research to production. International Journal of Applied Ceramic Technology 2, vol. 2, p.97, 2005.

[Choy, 03] K. L. Choy. Chemical vapor deposition of coating. Progress in Materials Science, vol. 48, p. 57, 2003.

[Colombo, 10] P. Colombo. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. Journal of the American Ceramic Society 93, vol. 7, p. 1805, 2010.

[Daniel, 95] B. S. S. Daniel *et al.* Directed melt oxidation and nitridation of aluminium alloys: a comparison. Materials and Design, vol. 16, p. 155, 1995.

[De la Pena, 07] J. L. De la Pena *et al.* Microstructure and kinetics of formation of Si₂N₂O and Si₃N₄ into Si porous performs by chemical vapour infiltration (CVI). Ceramics International 33, p. 1349, 2007

[Dong, 02] S. M. Dong *et al.* Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process. Ceramic International 8, vol. 28, p. 899, 2002.

[Duan, 12] L. Duan *et al.* Effect of pyrolysis temperature on the pore structure evolution of polysiloxane-derived ceramics. Ceramics internationna 38, p. 2667, 2012.

[Dupeux, 04] M. Dupeux. Science des matériaux. Editions Dunod, Paris, 2004.

[Dupin, 12] C. Dupin. Etude du comportement mécanique de matériaux composites de faible épaisseur. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2012.

[Eberling-Fux, 06] N. Eberling-Fux. Matériaux composites à matrice nanostructure dans les systems Si-B-C-Ti et Si-B-C-N. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2006.

[Emoto, 98] H. Emoto *et al.* Fabrication of Silicon Nitride Silicon Oxynitride in situ Composites. Journal of the European Ceramic Society, vol. 18, p. 527, 1998.

[Fegley, 81] M. B. Fegley. The thermodynamic properties of silicon oxynitride. Journal of the American Ceramic Society, vol. 64, p. 9, 1981.

[Fu, 05] R. Fu *et al.* Highly crystalline AlN particles synthesized by SHS method. Materials Letters 59, p. 2605, 2005.

[Gay, 97] D. Gay. Matériaux composites 4^{ème} édition revue et augmentée, Hermès, 1997.

[Greil, 92] P. Greil. Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication. Journal of Material Science, vol. 27, p. 1053, 1992.

[Greil, 98] P. Greil. Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics. Journal of the European Ceramic Society, vol. 18, p. 1905, 1998.

[Greil, 00] P. Greil. Polymer derived engineering ceramics. Advanced engineering materials, vol. 6, p. 2, 2000.

[Greil, 12a] P. Greil. Advancements in polymer-filler derived Ceramics. Journal of the Korean Ceramics Society, vol. 49, p. 279, 2012.

[Greil, 12b] P. Greil. Generic principles of crack-healing ceramics. Journal of Advanced Ceramics, vol. 4, p. 249, 2012.

[Greenwood, 00] R. Greenwood *et al.* Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol% yttria stabilised zirconia powders. Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, p. 77, 2000.

[Griesser, 12] A. Griesser. Réalisation de matériaux composites à conductivité thermique accrue pour l'aéronautique. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2012.

[Gumula, 04] T. Gumula *et al.* Structural characterization of polysiloxane-derived phases produced during heat treatment. Journal of Molecular Structure 704, p. 259, 2004.

[Guo, 14] A. Guo *et al.* Hierarchically structured polymer-derived ceramic fibers by electrospinning and catalyst-assisted pyrolysis. Journal of the European Ceramic Society, vol. 34, p. 549, 2014.

[Gusev, 99] E. P. Gusev *et al.* Growth and characterization of ultrathin nitride silicon oxide films. IBM Journal of Research and Development, vol. 43, p. 265, 1999.

[Gusev, 01] E. P. Gusev *et al.* Encyclopedia of Materials : Science and technology (Second Edition), p. 8576, 2001.

- [Hackley, 97] V. A. Hackley *et al.* Aqueous processing of sintering reaction-bonded silicon nitride : dispersion properties of silicon powder. Journal of the European Ceramic Society, vol. 80, p. 1781, 1997.
- [Hausonne, 05] J. M. Hausonne *et al.* Traité des matériaux 16, verres et céramiques. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2005.
- [Hebsur, 99] M. G. Hebsur. Development and characterization of $\text{SiC}_{(f)}/\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_{4(p)}$ hybrid composites. Materials Science and Engineering A261, p. 24, 1999.
- [Heim, 97] M. Heim *et al.* Wet and salt corrosion of a porous $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O-ZrO}_2$ composite material. Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, p. 905, 1997.
- [Hess, 99] D. W. Hess. Plasma-assisted oxidation anodization, and nitridation of silicon. IBM Journal of Research and Development, vol. 43, p. 127, 1999.
- [Hillert, 92] M. Hillert *et al.* Thermodynamic calculation of the Si-N-O system. Z. Metallkd, vol. 83, p. 9, 1992.
- [Hillig, 75] W. B. Hillig *et al.* Silicon/silicon carbide composites. American Ceramic Society Bulletin 54, p. 1054, 1975.
- [Huang, 84] Z. K. Huang *et al.* Formation of silicon oxynitride from Si_3N_4 and SiO_2 in the presence of Al_2O_3 . Ceramic International 1, vol. 10, p. 14, 1984.
- [Hui, 07] L. Hui *et al.* Dispersion mechanisms of aqueous silicon nitride suspensions at high solid loading. Materials Science and Engineering A 465, p. 13, 2007.
- [Hunter, 95] R. J. Hunter. Foundations of colloid science Volume 1, 1995.
- [Ichard, 02] J. C Ichard. Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2002.
- [Ichikawa, 00] H. Ichikawa. Recent advances in nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon Type S. Annales de Chimie Science des Matériaux, vol. 25, p.532, 2000.
- [Jintsugawa, 02] O. Jintsugawa *et al.* Thermal nitridation of ultrathin SiO_2 on Si by NH_3 . Surface and Interface Analysis, vol. 34, p. 456, 2002.
- [Jones, 99] R. Jones *et al.* Polymer derived ceramic matrix composites. Composites : Part A 30, p. 569, 1999.

[Jones, 00] R. E. Jones *et al.* SylramicTM SiC fibers for CMC reinforcement. Journal of Nuclear Materials 283-287, p. 556, 2000.

[Kanzaki, 90] S. Kanzaki *et al.* Sintered high density silicon oxynitride and method for making the same. U.S. Patent No. 4 975 394, 1990.

[Katoh, 02] Y. Katoh *et al.* A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications. Ceramic transactions 144, p. 77, 2002.

[Kotani, 02] M. Kotani *et al.* Consolidation of polymer derived SiC matrix composites, processing and microstructure. Composites Science and Technology, vol. 62, p. 2179, 2002.

[Kevorkijian, 99] V. M. Kevorkijian. The reactive infiltration of porous ceramic media by a molten aluminium alloy. Composites and Science and Technology, vol. 59, p. 683, 1999.

[Lamouroux, 99] F. Lamouroux *et al.* Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic matrix composites. Composites Science Technologie, vol. 59, p. 1073, 1999.

[Larker, 92] R. Larker. Reaction sintering and properties of silicon oxynitride densified by hot isostatic pressing. Journal of the American Ceramic Society, vol. 75, p. 62, 1992.

[Lednor, 89] P. W. Lednor *et al.* The preparation of silicon oxynitride, Si₂N₂O, as a high surface area powder by reaction of silica with ammonia at 1100°C. Journal of Chemical Society, p. 320, 1989.

[Le Gallet, 04] S. Le Gallet *et al.* Microstructural and microtextural investigations of boron nitride deposited from BCl₃-NH₃-H₂ gas mixtures. Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, p. 33, 2004.

[Le Pluart, 02] L. Le Pluart. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002.

[Li, 04] W. Li *et al.* Effect of TMAH on rheological behavior of SiC aqueous suspension. Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, p. 3679, 2004.

[Li, 12] X. Li *et al.* Study on in-situ reaction synthesis and mechanical properties of Si₂N₂O ceramic. Ceramic international, 2012.

[Liu, 10] G. Liu *et al.* Combustion synthesis of (TiC + SiC) composite powders by coupling strong and weak exothermic reactions. Journal of Alloys and Compounds 492, p. 82, 2010.

[Liu, 13] G. Liu *et al.* Combustion synthesis of refractory metals and hard materials. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 39, p. 90, 2013.

[Luthra, 93] K.L. Luthra *et al.* Toughened Silcomp composites – Process and preliminary properties, American Ceramic Society Bulletin 72, p. 79, 1993.

[Luthra, 01] K.L. Luthra *et al.* Melt infiltration SiC/SiC composites for gaz turbine applications, High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-IV), Ed. by W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider, Wiley-VCH, Germany, p. 744, 2001.

[MacKenzie, 99] K. J. D. MacKenzie *et al.* Nitridation of silicon powder studied by XRD, MAS NMR and surface analysis techniques. Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, p. 2731, 1999.

[Manassis, 96] D. Manassis *et al.* Oxidation studies of silicon oxynitride using X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy. Materials Research Society Symposium – Proceedings, vol. 410, p. 393, 1996.

[Manassis, 98] D. Manassis *et al.* Oxydation studies of silicon oxynitride Ceramics. Journal of Electrochemics Society, vol. 145, No. 4, p. 1355, 1998.

[Marin-Ayral, 00] R. M. Marin-Ayral *et al.* Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride by nigh pressure combustion synthesis. Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, p. 2679, 2000.

[Mei, 06] H. Mei *et al.* Damage mechanisms of C/SiC composites subjected to constant load and thermal cycling in oxidizing atmosphere. Scripta Materialia, vol. 54, p. 163, 2006.

[Melendez-Martinez, 04] J. J. Melendez-Martinez *et al.* Creep of silicon nitride. Progress in Materials Science, vol. 49, p. 19, 2004.

[Mikami, 07] M. Mikami. Virtual Crystal approximation for heterovalent ions. The 3rd international ABINIT developer workshop, Liège, Belgium, 2007.

[Mitomo, 89] M. Mitomo. Effect of atmosphere on the reaction sintering of Si₂N₂O. Ceramics International 15, p. 345, 1989.

[Miyazaki, 13] H. Miyasaki *et al.* Fabrication of radiative cooling materials based on Si₂N₂O particles by the nitridation of mixtures of silicon and silicon dioxide powders. Journal of the Ceramic Society of Japon, vol. 121, p. 242, 2013.

[**Mossino, 04**] P. Mossino. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International* 30, p. 311, 2004.

[**Mühlratzer, 99**] A. Mühlratzer. Production, properties and applications of ceramic matrix composites. *Ceramic Forum International* 4, vol. 76, p. 30, 1999.

[**Murthy, 95**] V. S. R. Murthy *et al.* Microstructural development in the directed melt-oxidized (DIMOX) Al-Mg-Si alloys. *Journal of Material Science*, vol. 30, p. 3091, 1995.

[**Naslain, 98**] R. Naslain. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composite. *Composites Part A* 29A, p. 1145, 1998.

[**Naslain, 99**] R. Naslain. Matériaux pour les aéronefs : de plus en plus de composites structuraux et thermostructuraux. *Lettres des sciences chimiques du CNRS – L'actualité chimique*, 1999.

[**Naslain, 01**] R. Naslain *et al.* Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI. *Solid State Ionics* 141-142, p. 541, 2001.

[**Naslain, 03**] R. Naslain, F. Christin. SiC-matrix composite for advanced jet engine. *MRS Bulletin*, p.654, 2003.

[**Naslain, 04**] R. Naslain. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors : an overview. *Composites Science and Technology*, vol. 64, p155, 2004.

[**Naslain, 05**] R. Naslain. SiC-matrix composite nonbrittle ceramics for thermostructural application. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2, vol. 2, p.75, 2005.

[**Nguyen, 11**] Nguyen Thi Dieu Hang, Revêtement polysilazane à activité antibactérienne. Thèse de doctorat, Université du sud Toulon-Var, 2011.

[**Ogbuji, 92**] L. Ogbuji. Role of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ in the passive oxidation of chemically-vapor-deposited Si_3N_4 . *Journal of the American Ceramic Society* 11, vol. 75, p. 2995, 1992.

[**Ohashi, 88**] M. Ohashi *et al.* High temperature flexural strength of hot pressed silicon oxynitride ceramics. *Journal of Materials Science Letters* 7, p. 349, 1988.

[**Ohashi, 91**] M. Ohashi *et al.* Processing, mechanical properties, and oxidation behavior of silicon oxynitride ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, p. 109, 1991.

[**Ohashi, 97**] M. Ohashi *et al.* Factors affecting mechanical properties of silicon oxynitride ceramics. *Ceramic international* 23, p. 37, 1997.

[Okamura, 01] K. Okamura. Ceramic fibers from polymer precursors. Encyclopedia of Materials : Science and technology (Second Edition), p. 1051, 2000.

[Oliver, 92] W.C. Oliver *et al.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research, vol. 7, p. 1564, 1992.

[Olsson, 95] P. O. Olsson *et al.* Si₂N₂O-ZrO₂ composites prepared by hot isostatic pressing. Journal of the European Ceramic Society, vol. 16, p. 535, 1995.

[O'Meara, 90] C. O'Meara *et al.* The development of microstructure in pressureless sintered Si₂N₂O bodies. Ceramic Transaction, American Ceramic Society, vol. 7, p. 647, 1990.

[O'Meara, 91] C. O'Meara *et al.* Oxidation of pressureless sintered Si₂N₂O materials. Journal of the European Ceramic Society, vol. 7, p. 369, 1990.

[Opila, 99] E. J. Opila. Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure. Journal of the American Ceramic Society, vol. 82, p. 635, 1999.

[Opila, 03] E. J. Opila. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor. Journal of the American Ceramic Society, vol. 86, p. 1238, 2003.

[Papakonstantinou, 01] C. G. Papakonstantinou *et al.* Comparative study of high temperature composites. Composites part B, vol. 32, p. 637, 2001.

[Park, 02] D. S. Park *et al.* Effect of Si₂N₂O content on the microstruture, properties, and erosion of silicon nitride-Si₂N₂O in situ composites. Journal of Materials Science, vol. 17, p2275, 2002.

[Pathak, 01] L. C. Pathak *et al.* Effect of heating rates on the synthesis of Al₂O₃-SiC composites by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) technique. Journal of American Ceramic Society, vol. 84, p. 915, 2001.

[Penas, 02] O. Penas. Etude des composites SiC/SiBC à matrice multiséquencée en fatigue cyclique à hautes températures sous air. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2002.

[Persson, 92] J. Persson *et al.* Interpretation of the parabolic and nonparabolic oxidation behavior of silicon oxynitride. Journal of American Ceramic Society, vol. 75, p. 3377, 1992.

[Popper, 60] P. Popper. The preparation of dense self bonded silicon carbide. Special Ceramics Academic Press, p. 209, 1960.

[Pradeille, 06] N. Pradeille *et al.* A modified SHS method for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ elaboration. Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, p. 2489, 2006.

[Pradeille, 08] N. Pradeille *et al.* Influence of thermal conditions on the combustion synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ phase. Materials Research Bulletin, vol. 43, p. 463, 2008.

[Qi, 05] G. J. Qi *et al.* Preparation of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composites using perhydropolysilazane as precursor. Materials Letters 59, p. 3256, 2005.

[Quémard, 05] L. Quémard. Corrosion à haute température et à haute pression de composites thermostrostructuraux à matrice séquencée $\text{SiC}_f/[\text{Si,C,B}]_m$ et $\text{C}_f/[\text{Si,C,B}]_m$ pour applications aéronautiques. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2005.

[Radwan, 03a] M. Radwan *et al.* Synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ from desert sand. Ceramic transaction – Silicon-based Structural Ceramics for the New Millennium, edited by M. Brito et al, vol. 142, p. 63, 2003.

[Radwan, 03b] M. Radwan *et al.* New synthesis route for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramics based on desert sand. Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, p. 2337, 2003.

[Ramachandra, 99] R. R. Ramachandra *et al.* The characterisation of aqueous silicon slips. Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, p. 2763, 1999.

[Rambo, 04] C. R. Rambo *et al.* Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing. Carbon 43, p. 1174, 2004.

[Rocabois, 93] P. Rocabois. Stabilité thermochimique des composites céramiques base SiC approche thermodynamique et expérimentale du système Si-O-C-N. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 1993.

[Rocabois, 96] P. Rocabois *et al.* Thermodynamics of the Si–O–N system: II, stability of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\text{s})$ by high-temperature mass spectrometric vaporization. Journal of the American Ceramic Society, vol. 79, p. 1361, 1996.

[Sanchez, 99] O. Sanchez *et al.* SiO_xN_y films deposited with SiCl_4 by remote plasma enhanced CVD. Journal of Material Science, vol. 34, p. 3007, 1999.

[Shibuya, 02] M. Shibuya *et al.* Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride/titanium diboride composites by high nitrogen pressure combustion. Journal of the American Ceramic Society, vol. 85, p. 2965, 2002.

- [**Shimada, 95**] Shimada *et al.* Formation and microstructure of carbon-containing oxides scales by oxidation of single crystals of zirconium carbide. *Journal of the American Ceramic Society* 78, vol. 1, p. 41, 1995.
- [**Siron, 96**] O. Siron. Approche Micro-Macro du comportement mécanique et de la rupture d'un composite carbone-carbone à architecture fibreuse multidirectionnelle. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 1996.
- [**Takeda, 95**] M. Takeda *et al.* High performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composite. *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, vol. 16, p. 37, 1995.
- [**Takeda, 98**] M. Takeda *et al.* Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S. *Journal of Nuclear Materials* 258, p. 1594, 1998.
- [**Takeda, 99**] M. Takeda *et al.* Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation-curing process. *Composite Science and Technology*, vol. 59, p.793, 1999.
- [**Tampieri, 92**] A. Tampieri *et al.* Oxydation resistance of alumina-titanium nitride and alumina-titanium carbide composites. *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, p. 1688, 1992.
- [**Tedmon, 66**] C. S. Tedmon. The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys. *Journal of the Electrochemical Society* 13, vol. 8, p. 766, 1966.
- [**Temple-Boyer, 99**] P. Temple-Boyer *et al.* Properties of SiO_xN_y films deposited by LPCVD from $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ gaseous mixture. *Sensors and Actuators*, vol. 74, p. 52, 1999.
- [**Tong, 07**] Q. Tong *et al.* Low temperature synthesis-densification and properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ prepared with Li_2O additive. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, p. 4767, 2007.
- [**Tong, 08**] Q. Tong *et al.* Preparation and properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\beta$ -cristobalite composites. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, p. 1227, 2008.
- [**Tompkins, 03**] H. G. Tompkins *et al.* Determinin the amount of Si-Si bounding in CVD oxynitride. *Surface and Interface Analysis*, vol. 35, p. 1346, 2003.
- [**Torrison, 03**] L. Torrison *et al.* Stoichiometric and non-stoichiometric films in the Si-O-N system: mechanical, electrical, and dielectric properties. *Materials Science and Engineering B97*, p. 54, 2003.
- [**Tourbin, 06**] M. Tourbin. Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : application aux processus d'agrégation et de rupture. Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.

[Tressler, 90] R. E. Tressler *et al.* High temperature corrosion of technical ceramics, éditée par R.J Fordham, p. 78, 1990.

[Tzubaki, 97] Tsubaki J. Characterized microstructure of porous Si₃N₄ compacts prepared using the pyrolysis of polysilazane. Journal of membrane science, vol. 129, 1997.

[Udayakumar, 11] A. Udayakumar *et al.* Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiC_f/SiC composites with BN interphase prepared by ICVI. Journal of the European Ceramic Society, vol. 31, p. 1145, 2011.

[Vallar, 99] S. Vallar *et al.* Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements. Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, p 1017, 1999.

[Verbeek, 73] W. Verbeek. Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride. U.S. Patent No. 3853567, 1973.

[Viscaïno, 93] S. Viscaïno *et al.* Silicon and nitrogen dangling bond point defects in PECVD silicon oxynitrides thin layers. Materials Research Society, vol. 284, p. 339, 1993.

[Vrel, 95] D. Vrel, Synthèse de matériaux céramiques par combustion auto-entretenue de poudre (procédé SHS) – Modélisation et application au carbure de titane. Thèse de doctorat, Université Paris XIII, 1995.

[Wang, 98] C. Wang *et al.* The effect of whiskers orientation in SiC whiskers reinforced Si₃N₄ ceramic matrix composites. Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, p.1903, 1998.

[Wang, 01] H. Wang *et al.* Effect of additives on self-propagating high-temperature synthesis of AlN. Journal of the European Ceramic Society, vol. 21, p. 2193, 2001.

[Wang, 08] Z. Wang *et al.* Fabrication and properties of C_f/SiC-ZrC composites. Journal of the American Ceramic Society, vol. 91, p. 3434, 2008.

[Washburn, 67a] M. E. Washburn. Silicon oxynitride refractories. American Ceramic Society Bulletin 7, vol. 46, p. 667, 1967.

[Washburn, 67b] M. E. Washburn. Production of silicon oxynitride. U.S. Patent No. 3 356 513, 1967.

[Washburn, 72] M. E. Washburn. Process for producing silicon oxynitride. U.S. Patent No. 3 639 101, 1972.

- [Washburn, 88] M. E. Washburn *et al.* Reaction-formed ceramics. Ceramic Bulletin , vol. 67, p. 356, 1988.
- [Wu, 13] S. Wu *et al.* Prepared of pure nano-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramic. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 36, p. 97, 2013.
- [Xu, 03] G. Xu *et al.* Effect of complexation on the zeta potential of silica powder. Powder Technology, vol. 134, p. 218, 2003.
- [Yajima, 76] S. Yajima *et al.* Synthesis of continous SiC fiber with high tensile strength. Journal of the American Ceramic Society, vol. 59, p324, 1976.
- [Yajima, 78] S. Yajima *et al.* Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strenght and high Young's modulus. Journal of Materials Science, vol. 13, p2569, 1978.
- [Yang, 97] M. Yang *et al.* Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions : review and results from paste. Advanced Cement Based Materials, vol. 5, issue 1, p. 1, 1997.
- [Yao, 11] D. Yao *et al.* Porous Si_3N_4 ceramics prepared via slip casting of Si and reaction bonded silicon nitride. Ceramics International 37, p. 3071, 2011.
- [Yeh, 06] C. L. Yeh *et al.* Combustion synthesis of TiN–TiB₂ composites in Ti/BN/N₂ and Ti/BN/B reaction systems. Journal of Alloys and Compounds 424, p. 152, 2006.
- [Yeh, 11] C. L. Yeh *et al.* Effects of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and AlN addition on formation of $\alpha\text{-SiAlON}$ by combustion synthesis. Journal of Alloys and Compounds 509, p. 509, 2011.
- [Yi, 13] X. Yi *et al.* Reaction mechanism for combustion synthesis of $\beta\text{-SiAlON}$ by using Si, Al, and SiO_2 as raw materials. Journal of Alloys and Compounds 561, p.1, 2013.
- [Ziegler, 99] G. Ziegler *et al.* Fiber reinforced composites with polymer derived matrix, processing, matrix formation and properties. Composites : Part A 30, p. 411, 1999.
- [Zhang, 05] Q. Zhang *et al.* Rheological properties and gelcasting of concentrated aqueous silicon suspension, materials science and engineering A 399, p. 351, 2005.
- [Zhang, 12] Z. Zhang *et al.* Synthesis and thermal behavior of polymeric precursor for carbon-free silicon oxynitride ceramic. Journal of Applied Polymer Science, vol. 123, p. 1094, 2012.
- [Zheng, 11] Y. Zheng *et al.* Effect of reactant Ti/B₄C ratio on the stoichiometry and mechanical properties of h-BN–Ti(C,N) prepared by combustion synthesis. Materials Science and Engineering A 528, p. 2380, 2011.

[Zou, 10] L. Zou *et al.* Microstructural development of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration. Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, p. 1527, 2010.

Table des annexes

ANNEXE 1 : Élaboration d'un CMC par procédé PIP – Résine HTT1800 chargée.....	181
ANNEXE 2 : Conditions expérimentales pour le test de vieillissement sous air humide	189
ANNEXE 3 : Tests de nanoindentation – Calculs et aspect des matrices	193
ANNEXE 4 : Exploitation des données de traction cyclée	197
ANNEXE 5 : Exemples de matrices céramiques pouvant être synthétisées par réaction SHS	199

ANNEXE 1 : Élaboration d'un CMC par procédé PIP – Résine HTT1800 chargée

A1.1/ Introduction

Le procédé PIP (Polymer Infiltration Pyrolysis) consiste à faire pénétrer une résine à l'intérieur d'une préforme fibreuse, puis à la transformer en céramique par un traitement thermique approprié. Il s'agit d'une technique d'élaboration relativement simple à mettre en œuvre. Cependant, en raison d'un retrait significatif de la résine durant la pyrolyse, le matériau obtenu est poreux et ainsi, un grand nombre de cycles de PIP sont nécessaires pour réduire la porosité résiduelle finale du composite.

Une amélioration possible de ce procédé consiste à charger la résine précéramique avec des poudres (réactives ou non) de manière à limiter le retrait. Néanmoins, l'ajout de charges induit une augmentation de la viscosité au détriment de l'imprégnation à cœur de la préforme.

La résine utilisée, la HTT1800, est un polysilazane précurseur de Si_3N_4 .

Pour les résultats présentés dans cette annexe, des préformes en fibres de carbone, avec une interphase de deux micromètres de PyC, ont été utilisées. Contrairement aux préformes Hi-Nicalon S, il n'y a pas de consolidation en carbure de silicium. La porosité initiale de ces préformes en fibres de carbone est d'environ 35%.

Dans un premier temps, des essais d'imprégnation avec de la résine non chargée ont été effectués, constituant le point de départ de l'étude.

Le nombre de cycles PIP a été limité à six afin de prendre en compte les contraintes industrielles.

Chaque imprégnation, effectuée en plein bain, dure une heure. La préforme est ensuite placée dans une barquette d'alumine dans un four tubulaire pour y subir un traitement thermique de réticulation et de pyrolyse, dont les caractéristiques sont respectivement les suivantes :

- 3h à 200°C sous diazote.
- 4h à 1100°C sous diazote.

Enfin, au bout des six cycles PIP, les préformes subissent un dernier traitement thermique à 1500°C pendant trois heures sous diazote dans le but de cristalliser la matrice.

La variation de masse des préformes ainsi imprégnées et pyrolysées est relevée à chaque étape du procédé.

Des tests ont été réalisés, dans un premier temps, avec de la résine contenant de la poudre Si_3N_4 (d_{50} environ 600nm), chargée soit à 10% en volume, soit à 20% en volume. Puis, dans un second temps, la résine a été chargée avec des poudres réactives (silicium et carbone).

A1.2/ Imprégnation de la préforme avec HTT1800 non chargée

La Figure A1. 1 présente les prises de masse relatives et cumulées à chaque cycle d'imprégnation de la préforme.

Au bout du sixième cycle, la masse de la préforme a augmenté d'environ 65%. La résine étant non chargée, il faudrait un nombre de cycles PIP plus élevé pour atteindre une densification satisfaisante, ce qui n'est vraisemblablement pas envisageable à l'échelle industrielle.

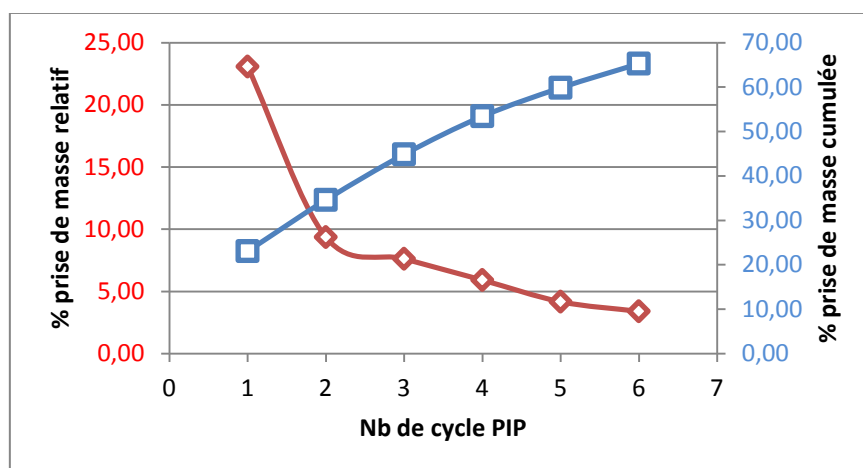


Figure A1. 1 : Prise de masse de la préforme + résine non chargée

Les observations au microscope électronique à balayage révèlent une matrice poreuse avec une microstructure hétérogène (Figure A1. 2). Les limites du procédé PIP sont clairement visibles : une perte de masse et un retrait du matériau pendant sa phase de céramisation.

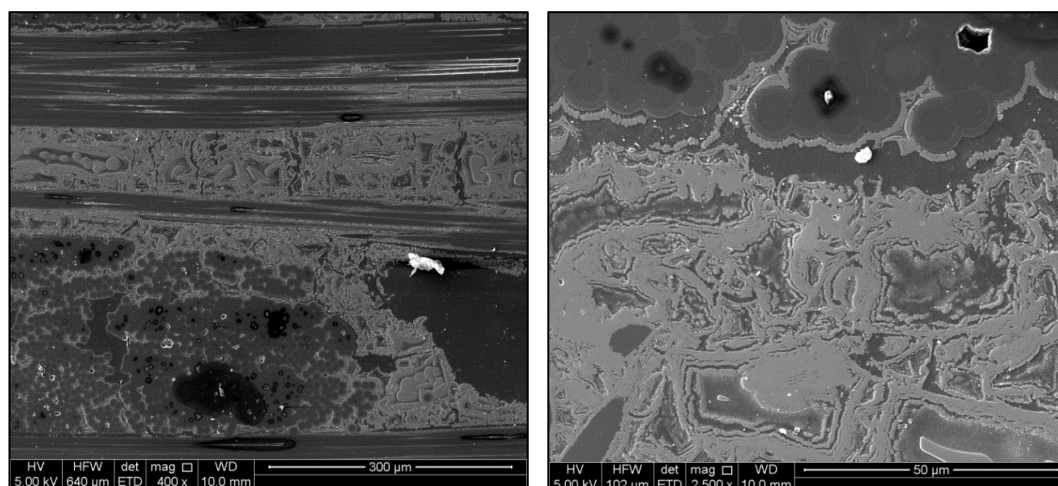


Figure A1. 2 : Cliché MEB matrice HTT non chargée pyrolysée

Tout l'intérêt du procédé PIP réside dans le fait qu'il est possible de diminuer, voire compenser ce retrait durant la phase de pyrolyse, en chargeant la résine. Un compromis est à respecter entre viscosité (imprégnation) et taux de charge (retrait).

A1.3/ Imprégnation de la préforme avec HTT1800 chargée à 10% en volume (Si_3N_4)

La prise de masse totale est plus élevée que précédemment. En effet, au bout du sixième cycle, la prise de masse est de l'ordre de 95% (Figure A1. 3).

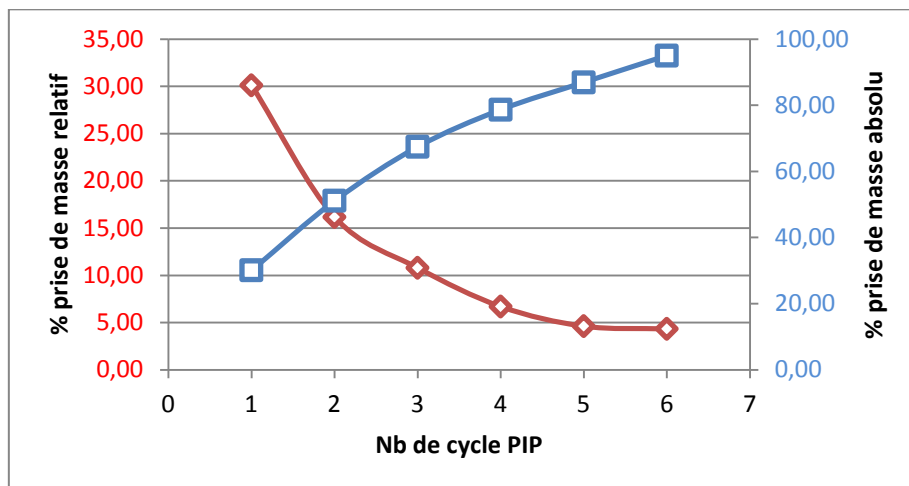


Figure A1. 3 : Prise de masse de la préforme + résine chargée à 10%v

Les clichés MEB montrent une matrice plus dense, mais avec tout de même quelques zones poreuses (Figure A1. 4). Le cliché de droite montre une zone dense de la matrice où les parties en gris clair correspondent aux particules Si_3N_4 et les parties en gris foncé sont constituées d'une phase Si-C-N-O.

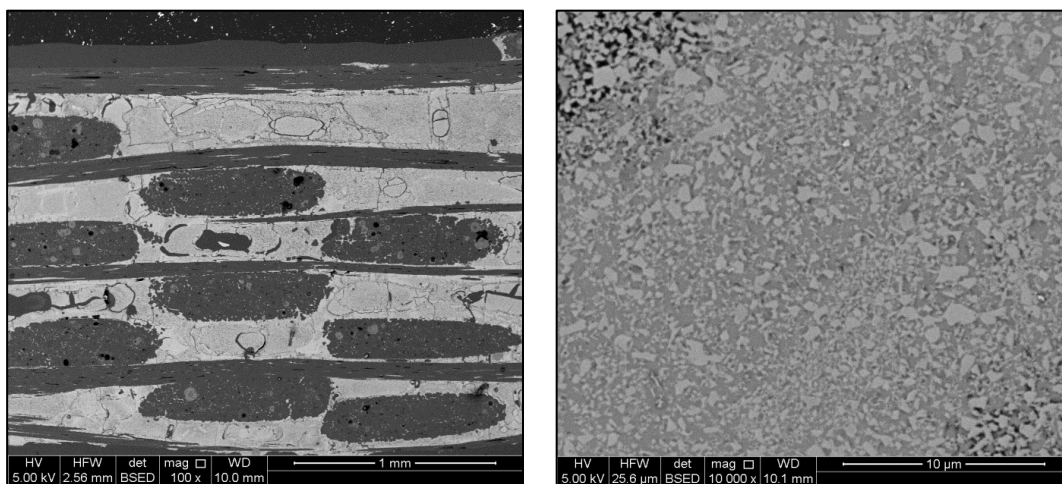


Figure A1. 4 : Clichés MEB HTT10%v Si_3N_4

A1.4/ Imprégnation de la préforme avec HTT1800 chargée à 20% en volume (Si_3N_4)

La prise de masse totale après les six cycles d'imprégnation s'élève à 114% (Figure A1. 5). Au quatrième cycle, la prise de masse est supérieure à 100% et, par conséquent, supérieure à celle correspondant au dernier cycle PIP avec la résine chargée à 10% en volume.

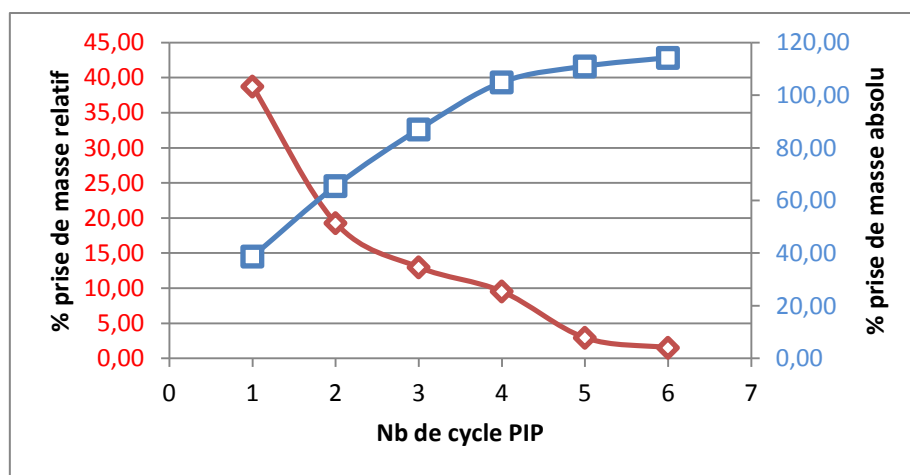


Figure A1. 5 : Prise de masse de la préforme + résine chargée à 20%v

Les observations MEB montrent une matrice plus homogène que les précédentes (Figure A1. 6).

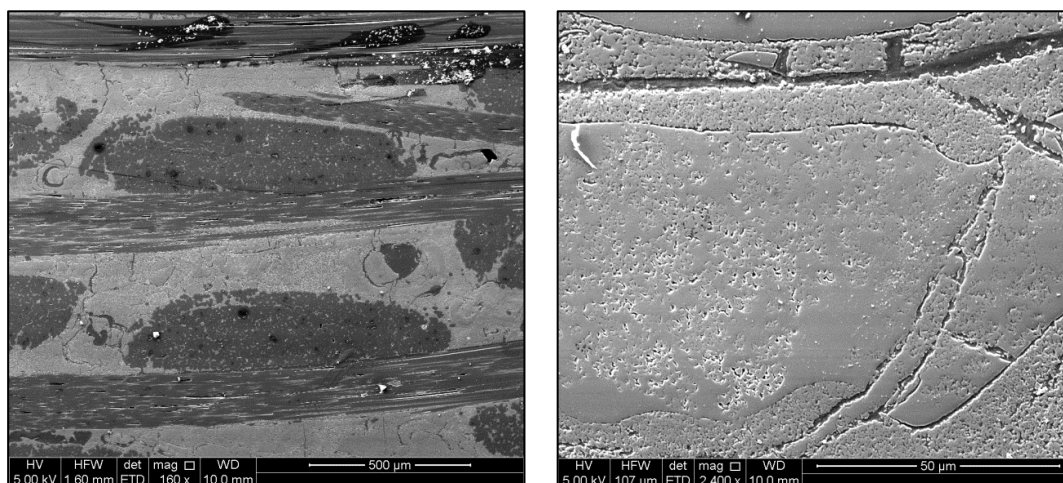


Figure A1. 6 : Cliché MEB HTT20%v Si_3N_4

A1.5/ Porosimétrie mercure

Une étude par porosimétrie mercure a été réalisée sur des préformes imprégnées par de la résine chargée à 20% en volume avec Si_3N_4 et ayant subi quatre et six cycles (Figure A1. 7).

La porosité résiduelle des préformes est de 13,4% après quatre cycles et de 10,3% après six cycles (pour rappel, la porosité initiale est d'environ 35%). Entre le quatrième et le sixième cycle, seuls les pores dont la dimension est voisine de 100µm disparaissent. En revanche, les porosités de tailles inférieures à dix micromètres ne sont pas comblées par la résine.

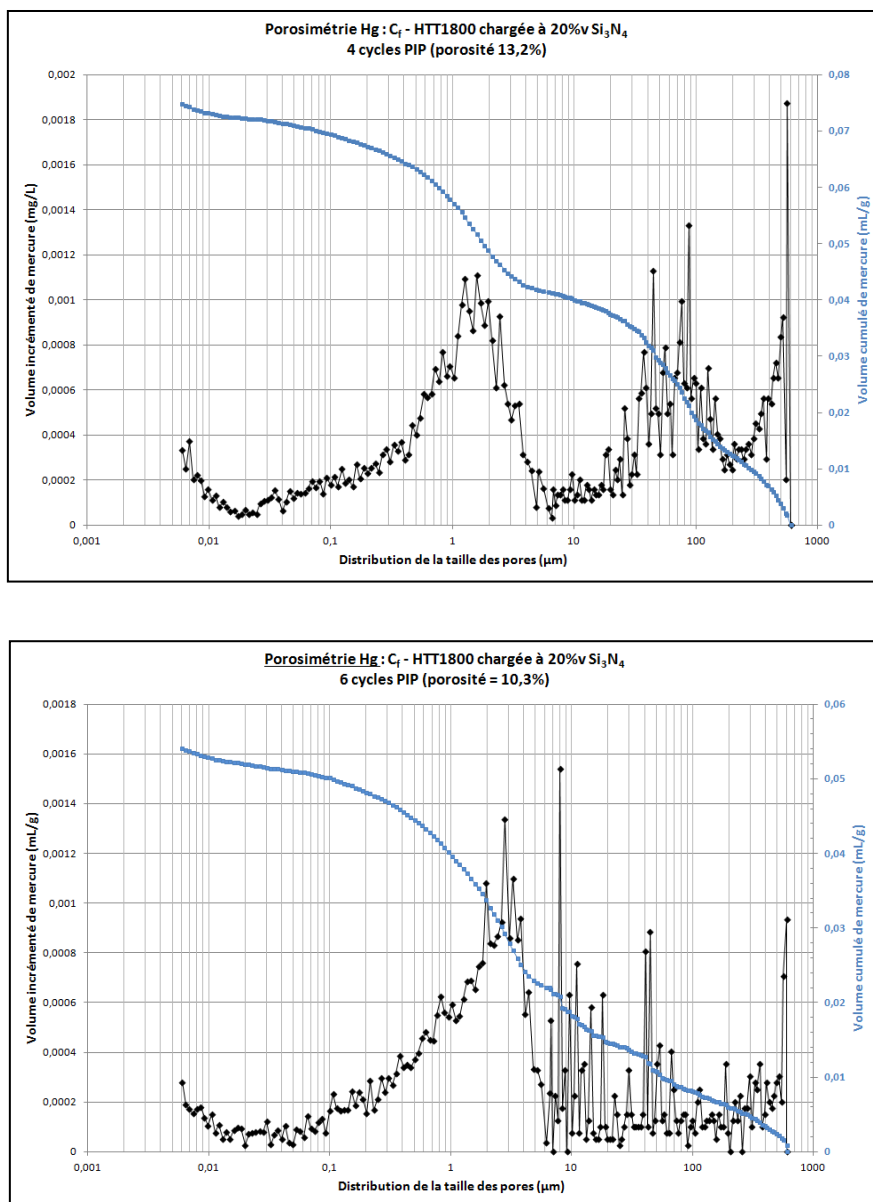


Figure A1. 7 : Analyse de la distribution de la taille des pores et mesure de la porosité après 4 cycles (en haut) et 6 cycles (en bas) d'imprégnation-pyrolyse

A1.6/ Ajout de silicium dans la charge

Afin d'améliorer la densité finale des matériaux composites, des poudres de silicium de différentes granulométries ont été rajoutées à la résine en tant que charges réactives dans le but de les faire réagir avec le diazote durant les traitements de pyrolyse et de cristallisation. Le but recherché en incorporant du silicium dans la composition de départ, est de former du nitrure de silicium par nitruration à haute température.

La résine est toujours chargée à 20% en volume, mais cette charge est composée de 80% en masse de Si_3N_4 (d_{50} 0,6 μm) et de 20% en masse de silicium (d_{50} 2,2 μm).

Les travaux de MacKenzie [MacKenzie, 99] ont montré que la nitruration du silicium devient significative à partir de 1380°C.

Ainsi, après les six cycles PIP, la préforme a donc subi un traitement thermique de trois heures à 1380°C sous diazote. Les observations MEB montrent une matrice dense mais présentant distinctement du silicium libre aggloméré, n'ayant donc pas réagi avec le diazote (Figure A1. 8).

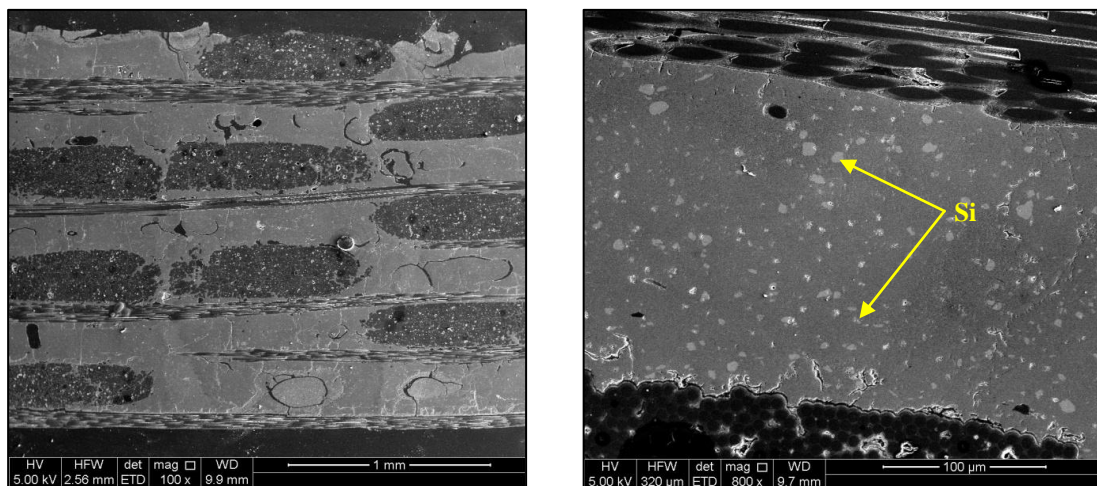


Figure A1. 8 : Clichés MEB, charges réactives Si_3N_4 + Si (d_{50} 2,2 μm)

Pour éviter la présence de ce silicium libre dans le matériau, le silicium commercial (d_{50} de 2,2 μm) a été remplacé par du silicium attrité avec un d_{50} de 0,7 μm (donc plus réactif). La température du traitement thermique a été portée à 1435°C.

Dans cette configuration, nous n'observons plus d'agglomérats de silicium libre. Nous observons néanmoins des pores, d'une taille comprise entre un et deux micromètres, qui ont pu être générés par un dégagement gazeux durant le traitement thermique (Figure A1. 9).

Le silicium présent dans le matériau étant bien plus réactif que précédemment, il se peut qu'il ait réagi avec l'oxygène de la matrice issu de la résine, pour s'échapper sous forme de monoxyde de silicium SiO .

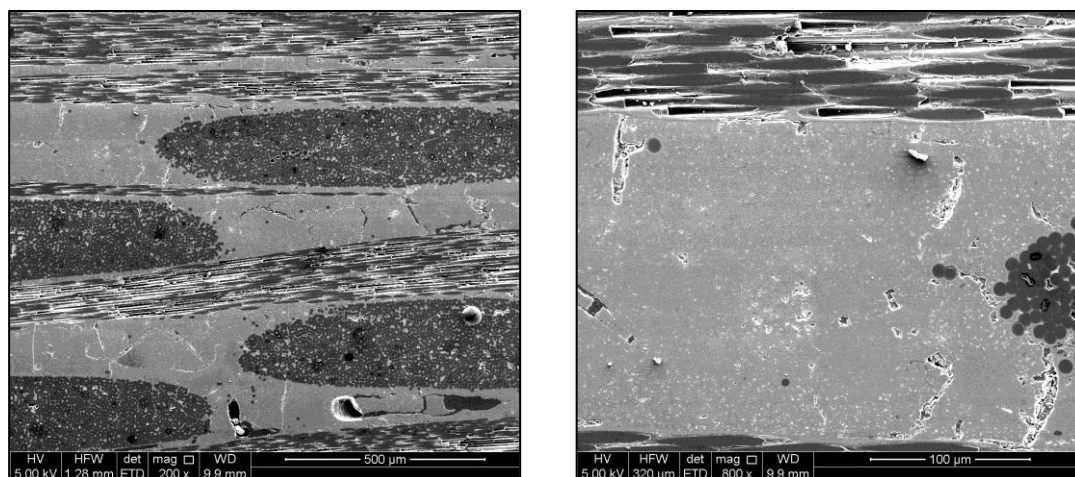


Figure A1. 9 : Clichés MEB, charges réactives $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$ (d_{50} 0,7 μm)

Des élaborations supplémentaires ont été réalisées en incorporant du carbone dans la charge de la résine dans le but, d'une part, de former SiC par réaction avec le silicium, et, d'autre part, d'abaisser le taux d'oxygène de la matrice en formant CO . Cependant, l'ajout de carbone conduit à une matrice hétérogène et poreuse. Ainsi, Toutes les préformes contenant du carbone dans la composition de la charge ont une porosité résiduelle après traitement thermique supérieure à 15%.

A1.7/ Tests de nanoindentation

Les échantillons et les résultats sont présentés dans le Tableau A1. 1.

Echantillon	Essais	nombre d'essais	E (GPa) ($\nu=0,3$)	H (GPa)	moyenne échantillon	
					E (GPa) ($\nu=0,3$)	H (GPa)
Cf / HTT1800 20%v Si_3N_4 6 cycles PIP	Ind-80-1-2	1	96,6	6,7	99,9 +/- 3,3	5,7 +/- 0,5
	Ind-80-1-3	3	98,2 +/- 2,2	5,9 +/- 0,5		
	Ind-80-1-4	10	100,5 +/- 3,2	5,6 +/- 0,4		
	Ind-80-1-5	10	100,2 +/- 3,2	5,7 +/- 0,4		
Cf / HTT1800 20%v Si_3N_4 6 cycles PIP TT 1500°C 3h N_2	Ind-80-2-7	1	124,9	9,5	126,3 +/- 3,8	9,8 +/- 0,7
	Ind-80-2-8	5	125,1 +/- 3,8	9,7 +/- 0,5		
	Ind-80-2-9	6	127,6 +/- 3,7	10,0 +/- 0,9		
Cf / HTT1800 20%v ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$) 6 cycles PIP TT 1435°C 3h	Ind-80-3-1	1	102,1	6,7	110,8 +/- 6,1	8,6 +/- 1,2
	Ind-80-3-2	18	105,9 +/- 2,7	7,7 +/- 0,5		
	Ind-80-3-6	26	114,5 +/- 5,6	9,3 +/- 0,9		
Cf / HTT1800 20%v ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{NC}$) 6 cycles PIP TT 1435°C 3h N_2 (exédent de C)	Ind-80-4-1	1	111,0	9,3	115,1 +/- 9,4	8,2 +/- 1,5
	Ind-80-4-2	5	123,5 +/- 8,6	9,1 +/- 1,2		
	Ind-80-4-3	6	108,7 +/- 3,6	7,2 +/- 0,4		
Cf / HTT1800 20%v ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{NC}$) 6 cycles PIP TT 1435°C 3h N_2	Ind-80-5-1	1	125,0	9,5		
	Ind-80-5-4	1	109,2	6,7		
	Ind-80-5-5	1	103,8	7,0		
	Ind-80-5-6	6	102,6 +/- 1,4	6,5 +/- 0,5		
	Ind-80-5-7	6	98,7 +/- 2,0	6,7 +/- 0,6		
	Ind-80-5-8	9	92,0 +/- 4,2	5,7 +/- 0,5		

Tableau A1. 1 : Résultats des tests de nanoindentation

Le premier échantillon a subi les six cycles PIP avec de la résine chargée à 20% en volume par du Si_3N_4 , il constitue donc la référence par rapport aux autres échantillons.

Le premier constat est l'augmentation du module de Young et de la dureté, respectivement de 26% et 72%, grâce au traitement thermique de cristallisation à 1500°C (échantillon 2), ce qui démontre l'intérêt de ce traitement thermique concernant les propriétés élastiques de la matrice.

Tous les autres échantillons ont subi un traitement thermique. Néanmoins, les modules mesurés demeurent inférieurs à ceux de l'échantillon 2, ce qui peut s'expliquer par les éventuelles réactions chimiques entre le silicium, ou le carbone, et l'oxygène restant après la céramisation de la résine, conduisant à une matrice poreuse.

La dispersion des valeurs relatives au dernier échantillon ne permet pas de conclure de manière sûre concernant les propriétés mécaniques de ce dernier.

A1.8/ Conclusions

Les préformes ayant subi les six cycles PIP présentent une porosité résiduelle de l'ordre de 10%, inférieure à celle des matériaux élaborés par CVI. Le traitement thermique appliqué dans le but de cristalliser la matrice en nitrure de silicium permet d'augmenter les propriétés mécaniques de cette dernière (module d'Young et dureté). Toutefois, il augmente aussi le taux de porosité dans la préforme.

L'utilisation du silicium en tant que charge avait pour objectif de former du nitrure de silicium, au cours du traitement thermique de cristallisation, et ainsi d'induire une augmentation de volume pour densifier davantage la préforme. Cependant, les analyses ont montré que le diazote ne diffusait pas au sein de la préforme et, par conséquent, Si_3N_4 ne se forme pas. Du silicium libre est alors contenu dans la matrice.

ANNEXE 2 : Conditions expérimentales pour le test de vieillissement sous air humide

La Figure A2. 1 et la Figure A2. 2 présentent respectivement la vue d'ensemble et le schéma de principe de l'installation de corrosion à haute température et à pression atmosphérique du LCTS.

Le fonctionnement de ce dispositif est le suivant :

- la réserve d'eau permet le maintien du niveau d'eau au sein du bulleur ;
 - le pré-saturateur commence à saturer l'air froid (T_{ambiante}) en vapeur d'eau. Cet air, chargé d'eau, va alors entrer dans le bulleur avant d'atteindre le four.
 - le bulleur est chauffé par une résistance et permet la vaporisation de l'eau liquide. Le niveau de liquide dans le bulleur est connu grâce à un système de vases communicants ;
 - deux indicateurs permettent un suivi en température de l'entrée du four et de la colonne ;
 - trois régulateurs correspondent à trois thermocouples (1 au niveau du bulleur et 2 au niveau du four) ;
 - le condenseur placé en sortie du four permet de recondenser l'eau au cours de l'essai.
-
- PO_2 imposé puisque mélange air ($N_2/O_2 = 80/20$) + eau = 100kPa ;
 - $T_{\text{max}} = 1400^\circ\text{C}$;
 - $PH_2O \text{ max} = 50\text{kPa}$;
 - $V_{\text{gaz max}} = 10\text{cm/sec}$;
 - Vitesse de montée et descente en température max recommandées = 150°C/h .



Figure A2. 1 : Vue d'ensemble de l'installation à haute température et à pression atmosphérique du LCTS

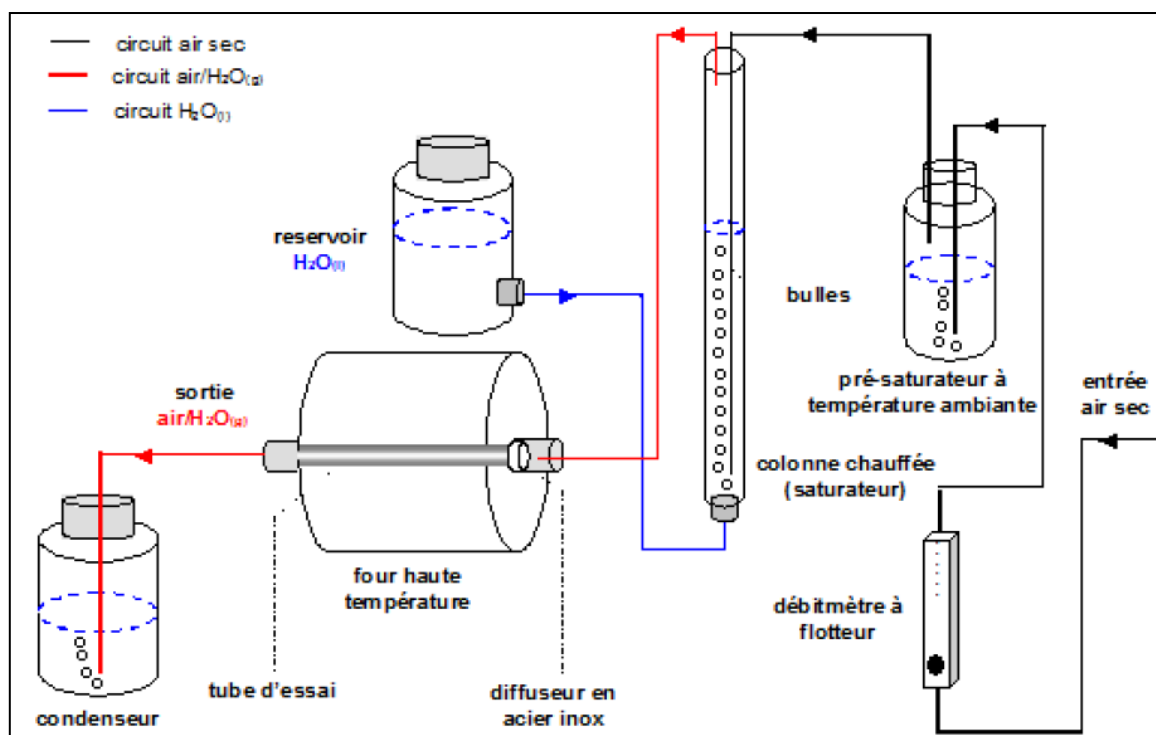


Figure A2. 2 : Schéma de principe de l'installation de corrosion à haute température et à pression atmosphérique

Ce four d'oxydation/corrosion permet de travailler sous air sec et sous air humide. Pour travailler sous atmosphère humide contrôlée, le flux d'air sec passe par un débitmètre à flotteur et traverse une colonne d'eau distillée chauffée, pour être saturé en vapeur d'eau avant d'être introduit dans le four.

Pour générer le mélange gazeux $N_2/O_2/H_2O$ souhaité, la température de la colonne est fixée à une valeur légèrement supérieure à celle du point de rosée correspondant à la $PH_2O_{(g)}$ désirée. Le point de rosée est la température la plus basse à laquelle de l'air humide peut être refroidi sans apparition de condensation.

D'après les abaques, pour atteindre 50kPa de vapeur d'eau dans l'air (50% d'humidité), il faut une température de 82°C. La température de la colonne (saturateur) est alors réglée juste au dessus de 82°C.

Quelques exemples de correspondance de température et pression de vapeur d'eau saturante sont présentées dans le Tableau A2. 1.

Pression (kPa)	Pression (mmHg)	Température (°C)
20	150	60
30	225	69
40	303	76
50	379	82
60	470	87

Tableau A2. 1 : Correspondance température et pression de vapeur d'eau saturante

Calcul du débit

La vitesse des gaz est donnée en zone froide du four par la relation suivante :

$$v = \frac{Q}{S}$$

v la vitesse en cm/s

Q le débit en cm³/s

S la section = πr^2 avec r = 1,7cm

Pour v = 5cm/s, Q = 5 x 1,7² x π = 45,37 cm³/s soit environ 163L/h.

Soit Q_T le débit total tel que : Q_T = Q_{air} + Q_{eau}

Soit P_T la pression totale telle que P_T = P_{air} + P_{eau}

Et

$$\frac{P_{air}}{P_T} = \frac{Q_{air}}{Q_T}$$

On veut **50 kPa d'eau, pour v = 5 cm/sec** (soit Q_T = 163 L/h) :

P_T = P_{air} + P_{eau} = 100 kPa (1atm.)

P_{air} = 100-50 = 50 kPa

$$\frac{P_{air}}{P_T} = \frac{Q_{air}}{Q_T} = \frac{50}{100}$$

D'où Q_{air} = Q_T x 50/100 = **81,7L/h**

Le débit d'air est à adapter en fonction du taux d'humidité, c'est-à-dire : Q_{air} = (1-% d'eau).Q_T

Au cours de l'essai, les masses d'eau du condenseur, du présaturateur et du réservoir alimentant le saturateur sont pesées afin de vérifier la PH₂O(g) générée.

ANNEXE 3 : Tests de nanoindentation – Calculs et aspect des matrices

Les tests de nanoindentation ont été réalisés sur un appareillage de la société Micro Materials Limited (modèle NT600). La transmission, la mesure des charges, ainsi que la mesure des déplacements s'effectuent par l'intermédiaire d'un pendule sur lequel l'indenteur (pointe) est fixé, horizontalement, tout comme l'échantillon.

L'analyse du comportement sous indentation des matériaux élastoplastiques est celle proposée par Olivier et Pharr [Olivier, 92].

La Figure A3. 1 présente une courbe de charge-décharge lors d'un essai d'indentation sur un matériau élastoplastique.

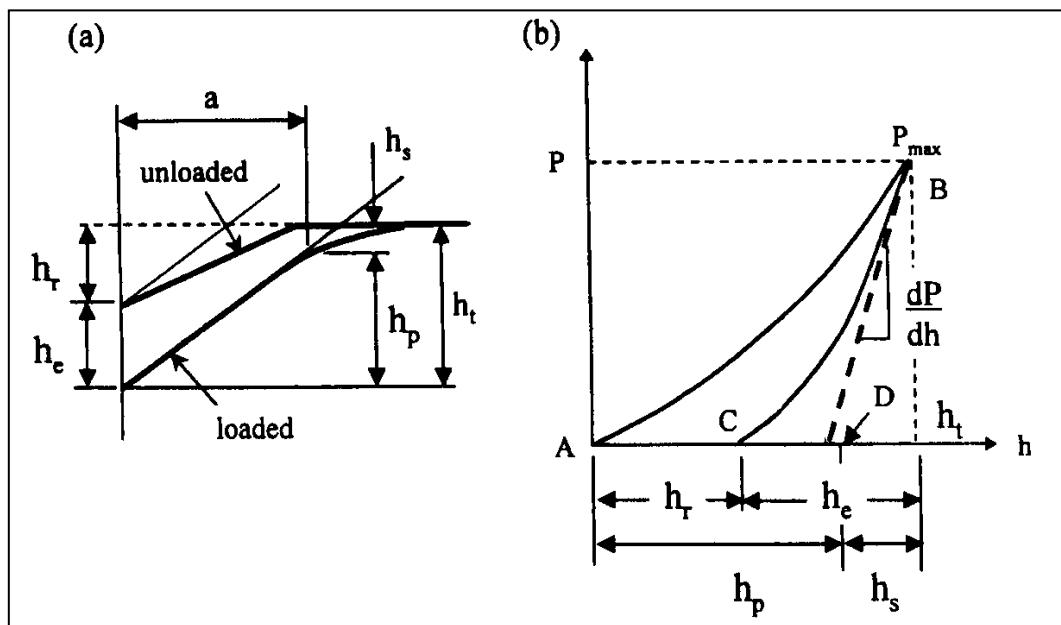


Figure A3. 1 : Courbe de charge décharge lors d'un essai d'indentation sur un matériau élastoplastique

Lors d'un essai d'indentation, en tout début de déchargement, le comportement de l'ensemble échantillon / indenteur (pointe) est élastique, et l'on mesure la rigidité S (stiffness) du contact échantillon / indenteur :

$$S = \frac{\partial P}{\partial h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot Er \cdot \sqrt{A} \quad \text{et} \quad P = 2Er \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} h$$

Er : module réduit de l'ensemble échantillon / indenteur (GPa)

P : charge (N)

h : déplacement élastique de la pointe (enfoncement) (μm)

A : aire projetée du contact élastique

$$A = 3\sqrt{3}h_p^2 \cdot \tan^2(65,3)$$

(65,3° : angle au sommet de l'indenteur Berkovich, soit $A = 24,56 h_p^2$)

h_p : enfoncement plastique

A charge P_{\max} et à enfoncement max de l'indenteur h_t , h_p est la distance entre le sommet de l'indenteur/matériau, ou encore la profondeur du contact indenteur/matériau.

$$h_p = h_t - h_s = h_t - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$$

ε facteur correctif de géométrie de contact indenteur/matériau. Il est donc fonction de la forme de l'indenteur.

Lors du déchargement élastique d'un indenteur conique d'angle au sommet α , la relation entre la charge P et la profondeur de pénétration h est fondée sur la relation suivante :

$$P = \frac{2 E_r \tan \alpha}{\pi} h^2$$

α demi angle au sommet d'une pointe conique qui applique la charge normalement à la surface de l'échantillon.

L'indenteur conique de demi angle au sommet $\alpha = 70,3^\circ$ est équivalent à un indenteur Berkovich de demi angle au sommet $\alpha = 65,3^\circ$ et à un indenteur Vickers de demi angle au sommet $\alpha = 68^\circ$: pour les trois, le rapport entre la surface d'indentation projetée et le carré de la profondeur d'indentation est le même.

Historiquement, la pointe Vickers (pyramide à quatre faces) est apparue avant la pointe Berkovich (pyramide à trois faces). Mais il est plus aisé d'obtenir un indenteur à trois faces plutôt qu'à quatre faces, d'où le développement du Berkovich, dont l'angle au sommet a été choisi pour que cet indenteur soit équivalent à l'indenteur Vickers.

Pour un matériau élastoplastique, il convient de mesurer la valeur h_p . Au final, on obtient l'expression suivante de E_r pour l'indenteur Berkovich et pour un matériau élastoplastique :

$$E_r = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2h_p} \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{\pi}{24,5}}$$

Avec la pente du début de déchargement $S = \frac{dP}{dh}$

β est également un facteur correctif de géométrie de l'indenteur. Il vaut 1,034 pour une pointe Berkovich.

Le module E_r est fonction des propriétés de l'échantillon testé et du matériau constituant la pointe de l'indenteur.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E}$$

E_r : module réduit de l'ensemble échantillon/indenteur

E : module d'Young du matériau

ν : coefficient de poisson du matériau

E_i : module de l'indenteur ($E_i = 1141$ GPa pour le diamant)

ν_i : coefficient de poisson de l'indenteur ($\nu_i = 0,07$ pour le diamant)

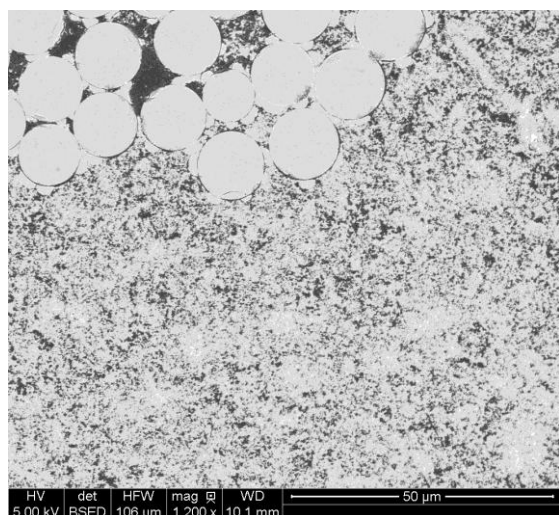
Lorsque l'échantillon possède un module E très faible par rapport à celui du diamant, on estime que la pointe est infiniment rigide par rapport à l'échantillon et la contribution du diamant dans E_r devient négligeable. Plus le matériau est rigide, plus la contribution du diamant dans la rigidité du contact est élevée.

Il est alors possible d'écrire :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad \text{soit} \quad E = E_r \cdot (1 - \nu^2)$$

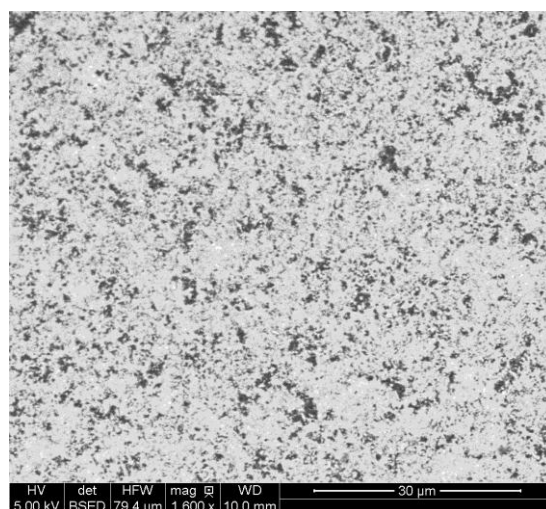
Les matrices testées ainsi que leurs conditions d'élaboration sont présentées à la Figure A3. 2. Les matrices des échantillons 1, 2 et 3 sont similaires, et sont issues de préformes consolidées par un micromètre de SiC, de même que celles des échantillons 4, 5 et 6 et issues de préformes consolidées par cinq micromètres de SiC.

Les résultats des essais de nanoindentation sont traités dans le chapitre IV.



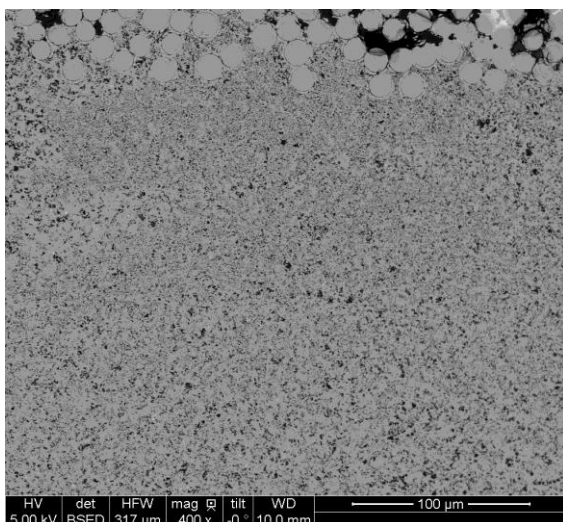
Echantillon 1

200°C/min – 20bar – Po 27%



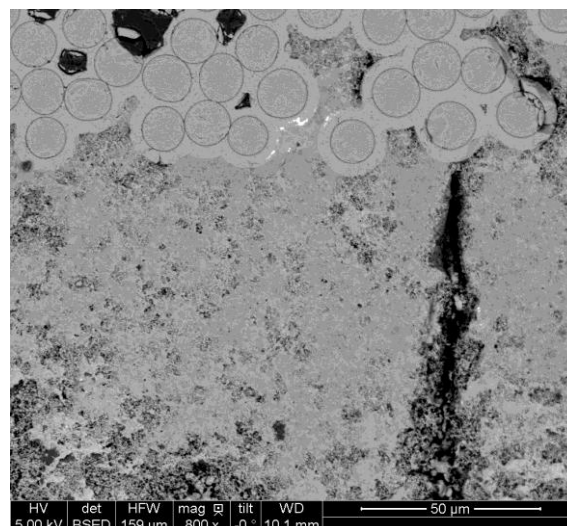
Echantillon 2

200°C/min – 30bar – Po 28%



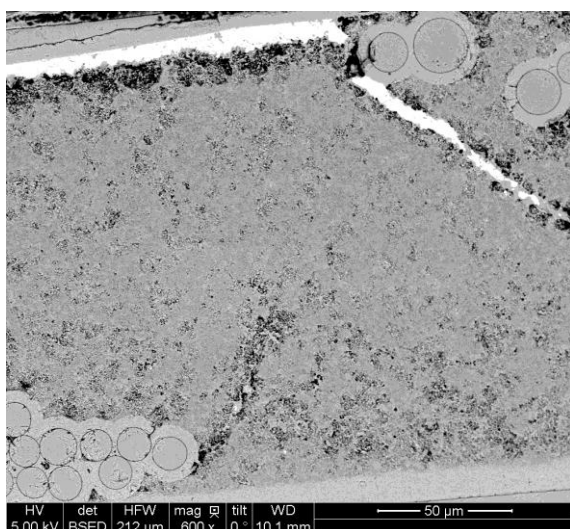
Echantillon 3

300°C/min – 30bar – Po 22%



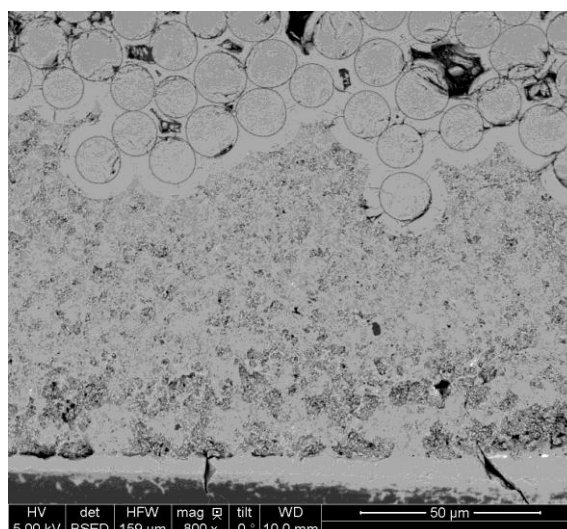
Echantillon 4

200°C/min – 20bar – Po 16%



Echantillon 5

300°C/min – 30bar – Po 13%



Echantillon 6

100°C/min – 30bar – Po 10%

Figure A3. 2 : Aspects et conditions d'élaboration des matrices testées par nanoindentation

ANNEXE 4 : Exploitation des données de traction cyclée

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus par un test de traction cyclée permet de sélectionner plusieurs paramètres d'origine mécanique pouvant être utilisés comme des indicateurs de l'état d'endommagement du matériau : l'écart à la linéarité initiale, le module élastique tangent en fin de recharge, le module élastique tangent ou sécant, l'ouverture relative des boucles d'hystérésis ou encore la densité de fissures matricielles.

La détermination de la perte de rigidité représentative de l'endommagement subi par le matériau composite est affectée par la présence de différents mécanismes avec frottement au cours d'un cycle de charge-décharge. La Figure A4. 1 présente les quatre modules tangents au sommet d'une boucle d'hystérésis, ainsi que le module sécant, envisageables pour quantifier l'endommagement.

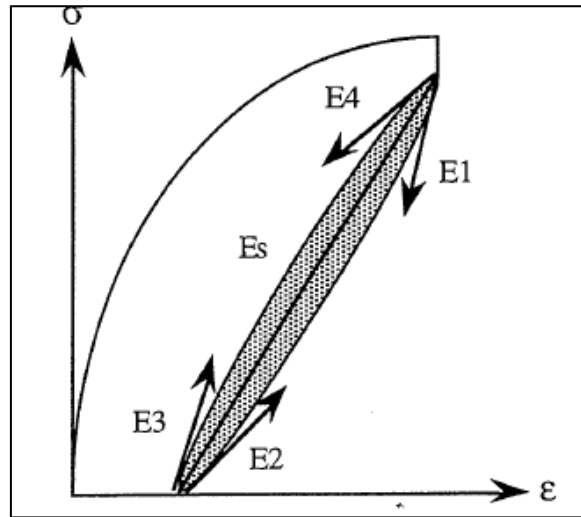


Figure A4. 1 : Présentation des quatre modules tangents et du module sécant, envisageables pour quantifier l'endommagement d'un matériau pour une traction cyclée

L'évolution du module élastique apparent et de la perte de rigidité d'un matériau composite durant un test de traction cyclée peuvent cependant être décrites à l'aide d'un paramètre d'endommagement D , tel que :

$$D = 1 - \frac{E_s}{E_0}$$

E_s module sécant

E_0 module d'Young à l'origine

La Figure A4. 2 représente l'évolution du paramètre d'endommagement D en fonction de la déformation maximale.

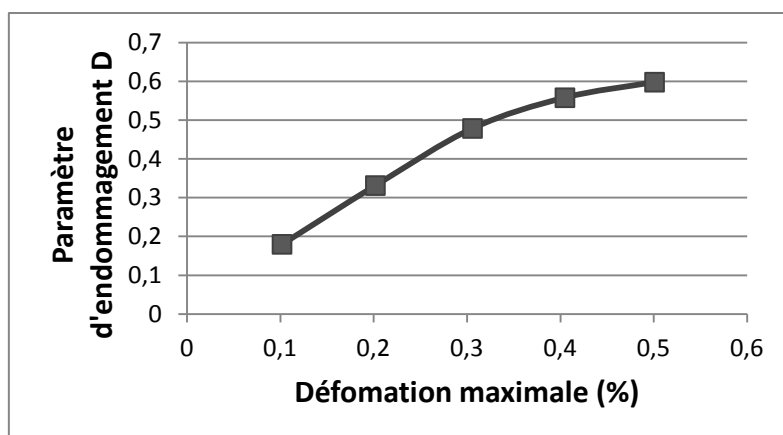


Figure A4. 2 : Évolution du paramètre d'endommagement D en fonction de la déformation maximale

La Figure A4. 3 représente l'évolution de la déformation résiduelle en fonction de la contrainte maximale.

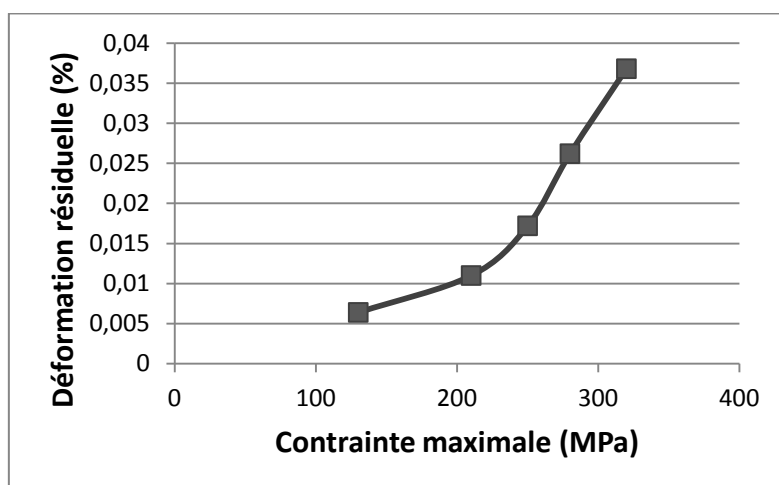


Figure A4. 3 : Évolution de la déformation résiduelle en fonction de la contrainte maximale

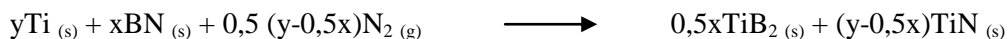
ANNEXE 5 : Exemples de matrices céramiques pouvant être synthétisées par réaction SHS

• Matrice à base TiB₂ et TiN

Le nitrure de titane (TiN) possède une grande dureté, une bonne conductivité thermique et un point de fusion élevé (3200°C). La nitruration directe sous pression (20-100bar) du titane génère un matériau relativement dense mais fissuré, à cause du choc thermique engendré par l'exothermie de la réaction (température maximale de combustion d'environ 3000°C sous 40bar de diazote).

Pour abaisser l'exothermie de la réaction, et ainsi éviter la fissuration du matériau pendant la phase d'élaboration, du nitrure de bore (BN) peut être ajouté au titane. Il se forme alors, en plus de TiN, du diborure de titane (TiB₂). Ce dernier possède également un point de fusion élevé (3225°C), une bonne résistance à l'oxydation et une très grande dureté.

Les poudres de BN et Ti réagissent avec N₂ pour synthétiser un matériau composé de TiB₂ et TiN, selon l'équation de bilan suivante [Shibuya, 02] [Yeh, 06] :



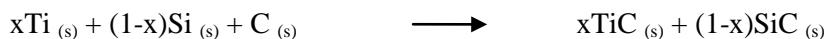
La proportion de TiB₂ formé est fonction du rapport molaire BN/Ti (x/y). Pour un rapport molaire BN/Ti = 1, le matériau élaboré est composé à 55% en masse de TiB₂ et 35% en masse de TiN. La température maximale de combustion reste inférieure à 1500°C.

• Matrice à base TiC et SiC

La réaction conduisant à la synthèse de TiC par procédé SHS est extrêmement exothermique et rapide. En revanche, bien que la réaction entre Si et C pour former SiC, soit également exothermique, elle ne l'est pas suffisamment pour s'auto-entretenir.

Ainsi, la synthèse d'un matériau composé de TiC et SiC peut être réalisée en couplant une réaction exothermique puissante (Ti+C) avec une de plus faible intensité (Si+C).

Les poudres de Ti, Si et C réagissent ensemble et conduisent à une matrice composée de TiC et SiC, selon l'équation de bilan suivante [Liu, 10] :



Il est à noter que la réaction ne nécessite pas la participation d'une phase gazeuse pour se propager.

• Matrice à base AlN

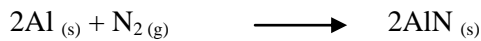
Le nitrure d'aluminium présente de nombreux avantages en tant que matériau de matrice, tels qu'un haut point de fusion (2300°C), une bonne conductivité thermique, un faible coefficient de dilation thermique et une très bonne résistance à l'oxydation.

Dans le but de protéger les fibres céramiques d'une exposition à une température trop élevée, des poudres non réactives sont ajoutées au mélange (Si_3N_4 ou AlN). Ces poudres limitent la masse réactive, absorbent l'énergie dégagée par la réaction SHS (Si_3N_4), ou jouent le rôle de germes de cristallisation (AlN) [Wang, 01].

Il est également possible d'ajouter un élément dans le mélange dont la décomposition est endothermique, afin d'abaisser la température de front et diminuer la vitesse de propagation. Ces éléments tels que NH_4F , NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ sont ajoutés en faible proportion massique [Fu, 05].

De plus, l'ajout de poudre de carbone a pour but d'augmenter le rendement de nitruration de l'aluminium, en réagissant avec la couche d'alumine protectrice sur les particules d'aluminium (réduction).

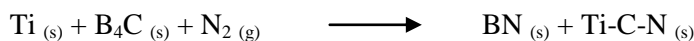
L'aluminium réagit avec la phase gazeuse pour former AlN selon l'équation de bilan suivante :



- **Matrice à base BN et Ti(C, N)**

Le nitrure de bore (BN) est une céramique fortement covalente, possédant une excellente résistance à la corrosion et à l'oxydation.

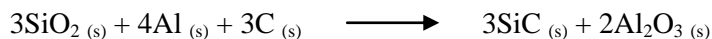
Les poudres de titane et de carbure de bore réagissent avec la phase gazeuse pour former un matériau composé de BN et Ti-C-N, selon l'équation de bilan suivante [Zheng, 11] :



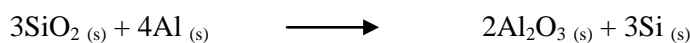
TiN est formé préférentiellement durant la phase de combustion. Du carbone libre provenant de la décomposition de B_4C diffuse dans le réseau de TiN pour former une phase Ti-C-N.

- **Matrice à base Al_2O_3 et SiC**

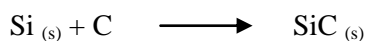
La synthèse de carbure de silicium et d'alumine est bien connue dans la littérature. En effet, les poudres de SiO_2 , d'Al et de C réagissent pour former SiC et Al_2O_3 , selon la réaction suivante :



La silice est réduite par l'aluminium pour former un oxyde plus stable (Al_2O_3) et du carbure de silicium [Pathak, 01]:



et



Cependant, à cause de la fine couche d'oxyde présente à la surface des particules d'aluminium, l'activation de la réaction par SHS demeure difficile.

L'activation de cette réaction principalement sous argon est possible en ajoutant dans les poudres réactives environ 0,2% de tétrafluoroéthylène (téflon) [Abovyan, 01].

- **Matrice à base SiAlON**

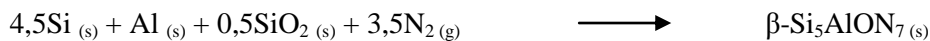
Les SiAlON sont des céramiques possédant une excellente résistance à l'oxydation, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques ($E = 345\text{GPa}$, $H = 17\text{GPa}$ et Ténacité = $5,5\text{MPa.m}^{1/2}$).

La céramique α/β SiAlON (nitrure de silicium et aluminium) est apparentée au nitrure de silicium. Ce matériau intervient uniquement dans certaines compositions de matières premières et comporte au moins trois phases : des grains d' α -SiAlON et β -SiAlON enrobés dans une phase partiellement amorphe. La catégorie des matériaux α/β -SiAlON se caractérise par une dureté plus élevée que celle du nitrure de silicium avec le même niveau de résistance.

La phase α -SiAlON est très dure alors que la phase β -SiAlON est très tenace. Les fractions des phases α -SiAlON, β -SiAlON et de la phase partiellement amorphe peuvent varier afin d'adapter les propriétés du matériau α/β -SiAlON aux exigences des différentes applications.

La synthèse par SHS d'une phase SiAlON se rapproche de celle de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ puisque seule une poudre d'aluminium vient compléter les poudres réactives. Une faible proportion massique d' Y_2O_3 (environ 3% en masse) est ajoutée pour stabiliser la phase SiAlON formée.

Un SiAlON est formé selon l'équation de bilan suivante [Yi, 13] :



Des exemples de matériaux et composites particuliers pouvant être synthétisés par procédé SHS sont présentés dans le Tableau A5. 1 [Mossino, 04].

Table 1 Some materials produced by SHS	
Borides	CrB, HfB, NbB, NbB ₂ , TaB ₂ , TiB, LaB ₆ , MoB, MoB ₂ , MoB ₄ , Mo ₂ B, WB, W ₂ B ₅ , WB ₄ , ZrB ₂ , VB, V ₃ B ₂ , VB ₂
Carbides	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC, TaC, Ta ₂ C, VC, Al ₄ C, Mo ₂ C
Nitrides	Mg ₃ N ₂ , BN, AlN, SiN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, Ta ₂ N, TaN
Aluminides	NiAl, CoAl, NbAl ₃
Silicides	TiSi ₃ , Ti ₅ Si ₃ , ZrSi, Zr ₅ Si ₃ , MoSi ₂ , TaSi ₂ , Nb ₅ Si ₃ , NbSi ₂ , WSi ₂ , V ₅ Si ₃
Hydrides	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂ , CsH ₂ , PrH ₂ , IH ₂
Intermetallics	NiAl, FeAl, NbGe, NbGe ₂ , TiNi, CoTi, CuAl
Carbonitrides	TiC–TiN, NbC–NbN, TaC–Ta ₂ N, ZrC–ZrN
Cemented carbides	TiC–Ni, TiC–(Ni, Mo), WC–Co, Cr ₃ C–(Ni, Mo)
Chalcogenides	MgS, NbSe ₂ , TaSe ₂ , MoS ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , WSe ₂
Binary compounds	TiB ₂ –MoB ₂ , TiB ₂ –CrB ₂ , ZrB ₂ –CrB ₂ , TiC–WC, TiN–ZrN, MoS ₂ –NbS ₂ , WS ₂ –NbS ₂
Composites	TiB ₂ –Al ₂ O ₃ , TiC–Al ₂ O ₃ , B ₄ C–Al ₂ O ₃ , TiN–Al ₂ O ₃ , TiC–TiB ₂ , MoSi ₂ –Al ₂ O ₃ , MoB–Al ₂ O ₃ , Cr ₂ C ₃ –Al ₂ O ₃ , 6VN–5Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ –Al ₂ O ₃ –2Nb

Tableau A5. 1 : Exemple de matériaux et composites particuliers pouvant être synthétisés par procédé SHS